

21 октября

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 122, № 6

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Стр.

Ю. М. Березанский. О краевых задачах для общих дифференциальных операторов в частных производных . . . . .	959
В. П. Глушко и С. Г. Крейн. Дробные степени дифференциальных операторов и теоремы вложения . . . . .	963
А. П. Ершов. Об операторных алгорифмах . . . . .	967
А. Ф. Золин. О приближенном решении полигармонической задачи . . . . .	971
И. С. Кац. Некоторые общие теоремы о поведении спектральных функций дифференциальных систем второго порядка . . . . .	974
М. А. Красносельский и Е. И. Пустыльник. Использование дробных степеней операторов при изучении рядов Фурье по собственным функциям дифференциальных операторов . . . . .	978
А. И. Перов. О двухточечной краевой задаче . . . . .	982
А. Я. Повзнер и И. В. Сухаревский. О разрывах функции Грина смешанной задачи для волнового уравнения и о некоторых дифракционных задачах	986
Л. Н. Проколенко. Задача Коши для уравнения типа С. Л. Соболева . . . . .	990
П. Е. Соболевский. Обобщенные решения дифференциальных уравнений первого порядка в гильбертовом пространстве . . . . .	

#### АСТРОНОМИЯ

Г. М. Идлис. Практический критерий стационарности или нестационарности конечных самогравитирующих звездных систем . . . . .	997
---	-----

#### ФИЗИКА

Д. Н. Зубарев и Ю. А. Церковников. Термодинамика сверхпроводников . . . . .	999
В. Т. Хозяинов. К теории множественного образования элементарных возбуждений . . . . .	1003

#### ГЕОФИЗИКА

Л. А. Халфин. Информационная теория интерпретации геофизических исследований . . . . .	1007
--	------

#### ОКЕАНОЛОГИЯ

К. Н. Несис. Фареро-Исландский порог как зоогеографическая граница для донной фауны . . . . .	1011
---	------

А. И. Савилов. Плейстон западной части Тихого океана . . . . . 1014  
 Ю. И. Сорокин и О. И. Кобленц-Мишке. Первичная продукция Японского моря и части Тихого океана, прилегающей к Японии, весной 1957 г. 1018

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. В. Самсонов и В. С. Нешпор. О связи работы выхода электронов из гексаборидов щелочно- и редкоземельных металлов с их электронным строением 1021

## ХИМИЯ

Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Н. И. Тюнькина и И. М. Кузнецова. Об ограниченной применимости правила Ауверса — Скита к стереоизомерным дигликозидам . . . . . 1025  
 И. А. Коршунов, Л. Н. Вертулина, Г. А. Разуваев, Ю. А. Сорокин и Г. А. Домрачев. Полярографическое восстановление некоторых хромароматических соединений сэндвичевого строения . . . . . 1029  
 О. А. Реутов, О. А. Птицына и Н. Б. Стяжкина. Разложение несимметричных солей диарилйодония порошком висмута в присутствии треххлористого висмута . . . . . 1032

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. Бродский, Ю. А. Колбановский, Е. Д. Филатова и А. С. Чернышева. О радиолизе гептана . . . . . 1035  
 С. Г. Зайцев и Р. И. Солоухин. К вопросу о воспламенении адиабатически нагретой газовой смеси . . . . . 1039  
 И. Г. Киселева и Б. Н. Кабанов. Об образовании и электрохимических свойствах кристаллических модификаций двуокиси свинца . . . . . 1042  
 С. М. Когарко, В. И. Скobelкин и А. Н. Казаков. Взаимодействие ударных волн с фронтом пламени . . . . . 1046  
 В. П. Смилга и Б. В. Дерягин. Роль поверхностных свойств полупроводника в явлениях адгезии . . . . . 1049  
 Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин и В. В. Водский. Исследование спектров э. п. р. некоторых полимеров, облученных при 77°К . . . . . 1053

## ГЕОХИМИЯ

Р. В. Тейс, Т. С. Громова и С. Н. Кочеткова. Изотопный состав природных фосфатов . . . . . 1057

## БИОХИМИЯ

А. А. Красновский и А. В. Умрихина. Использование соединений двухвалентного железа и аскорбиновой кислоты в качестве доноров электрона при фотохимических реакциях порфиринов и хлорофилла в водных средах . . . . . 1061  
 В. Л. Кретович, А. А. Бундель, М. Р. Фрашери и Н. В. Боровикова. Об участии гидроксиламина в синтезе аминокислот в растениях . . . . . 1065  
 М. К. Михайлов. Идентификация кемпферола в табаке . . . . . 1068  
 И. Н. Петренко и А. А. Карасикова. Аминокислотный состав белков в процессе созревания половых продуктов у салаки Рижского залива . . . . . 1071  
 А. С. Цыпирович. Инактивация химотрипсина азотистой кислотой . . . . . 1073

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. С. Шевляков, В. С. Этлис, К. С. Минскер, Л. М. Дегтярева, Г. Т. Федосеева и М. М. Кучеренко. Получение изотактического полистирола . . . . . 1076

## ГЕОЛОГИЯ

Г. Н. Бровков. О зональности и стадийности процессов минералообразования в терригенных породах нижнего аалена юго-восточного Дагестана . . . . . 1079  
 А. М. Лурье. О гипсах в отложениях среднего и верхнего девона в юго-западной части Чаткальского хребта . . . . . 1083  
 И. А. Петерсилье. Углеводородные газы интрузивных массивов центральной части Кольского полуострова . . . . . 1086  
 М. А. Ратеев и И. В. Хворова. Некоторые особенности минералогического состава каменноугольных и нижнепермских аргиллитов Южного Урала . . . . . 1090  
 В. Т. Фролов. Фациальные условия образования карбонатных конкреций среднеюрских и верхней части нижнеюрских отложений Дагестана . . . . . 1094

## МИНЕРАЛОГИЯ

А. С. Ескин. Биотитовой авгитит Ушкеных островов (озеро Байкал) . . . . . 1098

## ПЕТРОГРАФИЯ

Cmp.

В. В. Корчагин и В. М. Винокуров. О так называемых сидеритовых конкрециях из нижнемеловых отложений Ульяновского Поволжья . . . . . 1100  
 В. П. Рахманов. О гипергенном магнетите в коре выветривания железистых кварцитов Курской магнитной аномалии (КМА) . . . . . 1103

## ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Л. И. Вигоров. Особенности каталазы подзолистой почвы . . . . . 1107

## ГИСТОЛОГИЯ

Я. А. Винников. Гистохимические исследования рецепторных структур (слуховых пяты и гребешков) вестибулярной части лабиринта млекопитающих . . . . . 1111

## ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. Я. Краевой. О приспособительных изменениях корневых систем древесных растений на солонцах . . . . . 1115

## ЗООЛОГИЯ

Р. П. Зимина и М. А. Меркова. Новые данные по экологии тянь-шаньской мышовки (*Sicista tianschanica* Salen) . . . . . 1119

## ФИЗИОЛОГИЯ

З. В. Денисова. О явлениях расхождения ответных реакций ребенка . . . . . 1122

## ЭМБРИОЛОГИЯ

А. И. Ирихимович и М. П. Статова. Сравнительно-морфологическое исследование развития типофиза костистых рыб . . . . . 1126

## ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Д. Н. Засухин, Е. А. Шевкунова и Б. Е. Каулин. Паразит, сходный с токсоплазмами, в головном мозгу полевок . . . . . 1129

## Указатель статей к тому 122:

Систематический . . . . . I—IX  
 Алфавитный . . . . . X—XII

## CONTENTS

### MATHEMATICS

Pages

Ju. M. Berezanskij. On the boundary value problems for general partial differential operators . . . . . 959  
 V. P. Glushko and S. G. Krein. Fractional powers of differential operators and the imbedding theorems . . . . . 963  
 A. P. Ershov. On operator algorithms . . . . . 967  
 A. F. Zolin. An approximate solution of the polyharmonic problem . . . . . 971  
 I. S. Kats. Some general theorems on the behaviour of spectral functions of second order differential systems . . . . . 974  
 M. A. Krasnoselsky and E. I. Pustylnik. The use of fractional powers of operators in studying Fourier series of eigenfunctions of differential operators . . . . . 978  
 A. I. Perov. On two-point boundary value problem . . . . . 982  
 A. J. Povzner and I. V. Sukharevsky. On the discontinuities of Green's function in a mixed problem for the wave equation and some diffraction problems . . . . . 986  
 L. N. Prokopenko. Cauchy problem for Sobolev's type of equation . . . . . 990  
 P. E. Sobolevsky. Generalized solutions of the first order differential equations in Hilbert space . . . . . 994

### ASTRONOMY

G. M. Idlis. Practical test for stationary or unstationary state of finite self-gravitating stellar systems . . . . . 997

### PHYSICS

D. N. Zubarev and Yu. A. Tserkovnikov. The thermodynamics of superconductors . . . . . 999  
 V. T. Khozainov. On the theory of the production of many elementary excitations . . . . . 1003

### GEOPHYSICS

L. A. Khalin. The information theory of the interpretation of geophysical data . . . . . 1007  
 955

## OCEANOLOGY

	Pages
K. N. Nesis. The Faroe-Iceland threshold as a zoogeographical barrier for bottom fauna . . . . .	1011
A. I. Savilov. Pleuston in the western part of the Pacific . . . . .	1014
Ju. I. Sorokin and O. J. Coblenz-Mishke. Primary production in the Japan Sea and the Pacific near Japan in spring 1957 . . . . .	1018

## TECHNICAL PHYSICS

G. V. Samsonov and V. S. Neshpor. On the relationship between the work of electron yield from hexaborides of alkali-earth and rare-earth metals and their electron structure . . . . .	1021
--	------

## CHEMISTRY

B. A. Kasansky, A. L. Liberman, N. I. Tiunkina and I. M. Kuznetsova. On the limited applicability of the Auwers — Skita rule to stereoisomeric dialkylcyclanes . . . . .	1025
I. A. Korshunov, L. N. Vertiulina, G. A. Razuyaev, Yu. A. Sorokin and G. A. Dmbrachev. Polarographic reduction of some chromium aromatic compounds of sandwich structure . . . . .	1029
O. A. Reutow, O. A. Ptitsyna and N. B. Stiazhkina. Decomposition of unsymmetric diaryliodonium salts by bismuth powder in the presence of bismuth trichloride . . . . .	1032

## PHYSICAL CHEMISTRY

A. M. Brodsky, Yu. A. Kolbanovsky, E. D. Filatova and A. S. Chernysheva. On the radiolysis of heptane . . . . .	1035
S. G. Zaitsev and R. I. Soloukhin. On the inflammation of adiabatically heated gas mixture . . . . .	1039
I. G. Kiseleva and B. N. Kabanov. On the formation and electrochemical properties of crystalline modifications of lead dioxide . . . . .	1042
S. M. Kogarko, V. I. Skobelkin and A. N. Kazakov. Interaction between shock waves and flame front . . . . .	1046
V. P. Smilga and B. V. Deraguin. The rôle of surface properties of semiconductors in adhesion phenomena . . . . .	1049
Yu. D. Tsvetkov, N. N. Bubnov, M. A. Makulsky, Yu. S. Lazurkin and V. V. Voevodsky. An investigation of electron-paramagnetic resonance spectra of some polymeres irradiated at 77° K . . . . .	1053

## GEOCHEMISTRY

R. V. Teis, T. S. Gromova and S. N. Kochetkova. The isotopic compositions of natural phosphates . . . . .	1057
---	------

## BIOCHEMISTRY

A. A. Krasnovsky and A. V. Umrikhina. The application of bivalent iron compounds and ascorbic acid as electron donors in the case of photochemical reactions of porphyrins and chlorophyll in aqueous media . . . . .	1061
W. L. Kretovich, A. A. Bundel, M. R. Fraser and N. V. Borovikova. On the participation of hydroxyl-amine in the synthesis of amino acids in plants . . . . .	1065
M. K. Mikhailov. Identification of kaempferol in tobacco . . . . .	1068
I. N. Petrenko and A. A. Karasikova. The amino acid composition of proteins in the process of sex-products ripening in the <i>Clupea harengus</i> membras of the Riga-bay . . . . .	1071
A. S. Tsyperovich. Inactivation of chymotrypsinogen by nitric acid . . . . .	1073

## CHEMICAL TECHNOLOGY

A. S. Sleviakov, V. S. Etlis, K. S. Minsker, L. M. Degtjareva, G. T. Fedoseeva and M. M. Kucherenko. Production of isotactic polystyrene . . . . .	1076
--	------

## GEOLGY

G. N. Brovkov. On the zonality and phasic character of mineralogenetic processes in terrigenous rocks of the Lower Aalenian of South-eastern Daghestan . . . . .	1079
A. M. Lurié. Gypsum beds in the Middle and Upper Devonian of the south-west part of the Chatkalsk mountain range . . . . .	1083
I. A. Petersilie. Hydrocarbonic gases in intrusive massifs of the central part of the Kola peninsula . . . . .	1086

<b>M. A. Rateev and I. V. Khvorova.</b> Certain peculiar traits of the mineralogical composition of Carboniferous and Lower Permian argillites of the South Urals	1090
<b>V. T. Frolov.</b> Facial conditions of the formation of carbonate concretions of Middle Jurassic and the upper part of Lower Jurassic deposits of Daghestan	1094
<b>MINERALOGY</b>	
A. S. Eskin. Biotite augite from the Ushkanyi islands (lake Baikal) . . . . .	1098
<b>PETROGRAPHY</b>	
V. V. Korchagin and V. M. Vinokurov. On «siderite concretions» from the Lower Cretaceous of the Ulianovsk region, along the Volga . . . . .	1100
V. P. Rakhamanov. On hypergenic magnetite in the weathering crust of the ferriquartzites of the Kursk magnetic anomaly . . . . .	1103
<b>SOIL SCIENCE</b>	
L. I. Vigorov. The peculiar features of catalase in podzolized soils . . . . .	1107
<b>HISTOLOGY</b>	
J. A. Vinnikov. A histochemical investigation of the receptory structures (auditory maculae and cristae) of the vestibular part of the labyrinth in Mammals	1111
<b>PLANT ECOLOGY</b>	
S. J. Kraevoy. On adaptive modifications in root systems of arboreous plants growing on solonetzes . . . . .	1115
<b>ZOOLOGY</b>	
R. P. Zimina and M. A. Merkova. New data on the ecology of <i>Sicista tianschanica</i> Salen . . . . .	1119
<b>PHYSIOLOGY</b>	
Z. V. Denisova. On divergence phenomena in responses of infants to stimuli . . . . .	1122
<b>EMBRYOLOGY</b>	
A. I. Irikhimovich and M. P. Statova. A comparative-morphological investigation of the development of the pituitary gland in Teleostei . . . . .	1126
<b>PARASITOLOGY</b>	
D. N. Zasukhin, E. A. Shevkunova and B. E. Karulin. A parasite similar to <i>Toxoplasma</i> discovered in the brain of <i>Clethrionomys rufocanus</i> and <i>C. rutilus</i> . . . . .	1129

Digitized by the Internet Archive  
in 2023

Ю. М. БЕРЕЗАНСКИЙ

**О КРАЕВЫХ ЗАДАЧАХ ДЛЯ ОБЩИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ  
ОПЕРАТОРОВ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 7 VI 1958)

В последнее время появились работы, в которых в той или иной мере изучаются краевые задачи и разложения по собственным функциям для неэллиптических уравнений<sup>(1-11, 16)</sup>. В этой заметке мы рассмотрим вопрос о разрешимости краевых задач для указанных уравнений в классе некоторых обобщенных решений. Отметим сразу же, что существование такого обобщенного решения еще не решает полностью задачи в обычно понимаемом смысле. Именно, изучение разрешимости краевой задачи, вообще говоря, распадается на две части: 1) исследование плотности значений соответствующего оператора в пространстве правых частей и 2) исследование той или иной непрерывности обратного оператора. В этой заметке мы, по существу, касаемся только первого из этих двух вопросов. Построения мы будем проводить для уравнения второго порядка и краевых условий либо нулевых, либо снятых; перенесение на более общие задачи (включая и системы уравнений) не вызывает существенных затруднений.

1<sup>0</sup>. Несколько видоизменяя по форме конструкцию Лэкса<sup>(12)</sup>, введем понятие отрицательной нормы. Пусть  $G$  — конечная область  $n$ -мерного пространства  $E_n$ , ограниченная кусочно-гладкой (т. е. кусочно дважды непрерывно дифференцируемой) границей  $\Gamma$ ;  $W_2^l$  — соболевское пространство комплексных функций на  $G$ , имеющих суммируемые с квадратом  $l$ -е производные;  $(u, v)_l$  — скалярное произведение в нем. Так как  $\|u\|_0 \leq \|u\|_l$  ( $W_2^0 = L_2$ ), то билинейный функционал  $(f, u)_0$  ( $f \in L_2$ ,  $u \in W_2^l$ ) непрерывен в смысле изменения  $f$  в  $L_2$  и  $u$  в  $W_2^l$ . Поэтому он допускает представление  $(f, u)_0 = (If, u)_l$ , где  $I$  — линейный оператор, действующий непрерывно из всего  $L_2$  в  $W_2^l$ . Положим для  $f, g \in L_2$   $(f, g)_{-l} = (If, g)_0 = = (If, Ig)_l$ ; пополнение  $L_2$  по этому скалярному произведению обозначим  $W_2^{-l}$ , норма в  $W_2^{-l}$  отрицательна;  $\|f\|_{-l} \leq \|f\|_0$ . Очевидно, оператор  $I$  действует в пространство  $W_2^l$  непрерывно по этой норме, поэтому его можно расширить до оператора  $I$ , непрерывно действующего из всего  $W_2^{-l}$  в  $W_2^l$ . Из определения  $W_2^{-l}$  следует, что  $I^{-1}$  непрерывен и определен во всем  $W_2^l$ . Переходя в соотношении, определявшем  $(f, g)_{-l}$ , к пределу, получим, что для любых  $\alpha, \beta \in W_2^{-l}$  и  $f \in L_2$

$$(\alpha, f)_{-l} = (I\alpha, f)_0, \quad (\alpha, \beta)_{-l} = (I\alpha, I\beta)_l. \quad (1)$$

2<sup>0</sup>. Рассмотрим дифференциальное выражение 2-го порядка

$$\mathcal{L}[u] = \sum_{j, k=1}^n a_{jk}(x) \frac{\partial^2 u}{\partial x_j \partial x_k} + \sum_{j=1}^n a_j(x) \frac{\partial u}{\partial x_j} + a(x) u \quad (x \in G), \quad (2)$$

где  $a_j(x)$  и  $a(x)$  комплексны и ограничены в  $G$ ;  $a_{jk}(x)$  вещественны и имеют ограниченные в  $G$  первые производные. По  $\mathcal{L}$  для  $u, v \in W_2^2$  построим скалярное произведение  $(u, v)_{\mathcal{L}} = (\mathcal{L}[u], \mathcal{L}[v])_2$ ; после отожде-

ствления с нулем элементов  $u$ , для которых  $(u, u)_{\mathcal{L}} = 0$ , и пополнения получим гильбертово пространство  $H_{\mathcal{L}}$ . Отметим, что при  $u \in W_2^2$   $\|u\|_{\mathcal{L}} \leq C\|u\|_2$ . Оператор  $u \rightarrow \mathcal{L}[u]$  ( $u \in W_2^2$ ) является непрерывным из  $H_{\mathcal{L}}$  в  $W_2^{-2}$ ; расширяя его по непрерывности, получим непрерывный оператор  $L$  из  $H_{\mathcal{L}}$  в  $W_2^{-2}$ . На области значений  $\mathfrak{R}(L)$  определен и непрерывен обратный оператор  $L^{-1}$ .

Пусть  $D$  — некоторый кусок  $\Gamma$  (т. е. конечное число областей на  $\Gamma$ , имеющих кусочно-гладкую границу). Через  $\overset{0}{W}_2^2(\Gamma \setminus D)$  обозначим замыкание по норме  $W_2^2$  совокупности всех дважды непрерывно дифференцируемых вплоть до границы функций на  $G$ , аннулирующихся на  $\Gamma \setminus D$ , а через  $\overset{0}{H}_{\mathcal{L}}(\Gamma \setminus D)$  — замыкание  $\overset{0}{W}_2^2(\Gamma \setminus D)$  по норме  $H_{\mathcal{L}}$ .

Пусть  $f \in L_2$ ; будем говорить, что граничная задача  $\mathcal{L}[u] = f$ ,  $u|_{\Gamma \setminus D} = 0$ ,  $u|_D$  снято, имеет обобщенное решение  $\varphi$ , если найдется элемент  $\varphi \in \overset{0}{H}_{\mathcal{L}}(\Gamma \setminus D)$  такой, что  $L\varphi = f$ . Таким образом, по существу, разрешимость граничной задачи в обобщенном смысле означает существование последовательности  $u_n \in \overset{0}{W}_2^2(\Gamma \setminus D)$ , для которой  $\mathcal{L}[u_n] \rightarrow f$  в смысле  $W_2^{-2}$ . Если из сходимости в  $\overset{0}{H}_{\mathcal{L}}(\Gamma \setminus D)$  следует сходимость в некотором  $W_2^l$ , то  $\varphi \in W_2^l$  и поэтому является «более классическим» решением. В этой заметке мы не будем останавливаться на вопросе о характере элементов из  $\overset{0}{H}_{\mathcal{L}}(\Gamma \setminus D)$  (за исключением эллиптического случая, см. ниже).

3°. Пусть  $A(x) = \|a_{jk}(x)\|$ ,  $\nu(x)$  — орт внешней нормали к  $\Gamma$ . Будем предполагать, что на  $\Gamma$  может быть расположен кусок  $X_0$ , на котором  $(A(x)\nu(x), \nu(x)) = 0$  и  $A(x)\nu(x) \neq 0$  (кусок характеристики нулевого порядка) и кусок  $X_1$ , на котором  $A(x)\nu(x) = 0$  (кусок характеристики первого порядка). На части границы  $\Gamma \setminus (X_0 \cup X_1)$  тоже могут быть точки, в которых  $(A(x)\nu(x), \nu(x)) = 0$ , однако мы предполагаем, что поверхностная мера множества таких точек равна нулю. Почти везде на  $\Gamma \setminus X_1$  определен орт конормали  $\mu(x) = A(x)\nu(x) / \|A(x)\nu(x)\|$ . Для точек из  $X_1$  конормаль идет по касательной, поэтому производная  $\partial u / \partial \mu$  определена для гладких функций, заданных только на  $X_0$ . Для таких функций введем дифференциальное выражение первого порядка  $\mathfrak{M}[u] = |A(x)\nu(x)| \partial u / \partial \mu$ , пусть  $\mathfrak{M}^+$  — выражение, формально сопряженное к  $\mathfrak{M}$ .

Теорема. Для того чтобы граничная задача  $\mathcal{L}[u] = f$ ,  $u|_{\Gamma \setminus D} = 0$ ,  $u|_D$  снято, имела обобщенное решение при любой  $f \in L_2$ , необходимо и достаточно, чтобы всякое классическое (т. е. входящее в  $W_2^2$ ) решение  $v$  формально сопряженного однородного уравнения  $\mathcal{L}^+[v] = 0$ ; удовлетворяющее сопряженным граничным условиям, равнялось нулю.

Сопряженные граничные условия имеют вид:  $v|_{\Gamma \setminus (X_0 \cup X_1)} = 0$ ;  $\partial v / \partial \mu|_{D \setminus (X_0 \cup X_1)} = 0$ ;  $v|_{(X_0 \cup X_1) \setminus D}$  снято,  $\alpha v|_{X_0 \cap D} = 0$ . где  $\alpha(x) = \sum_j (a_j - \sum_k \partial a_{jk} / \partial x_k)$ ;  $(\mathfrak{M}^+[v] - \mathfrak{M}[v] + \alpha v)|_{X_0 \cap D} = 0$ . При этом мы предполагаем, что  $X_0 \cap D$  расположено на гладкой части  $\Gamma$  и находится на положительном расстоянии от  $X_1$ .

Отметим, что разрешимость задачи при любом  $f \in L_2$  эквивалентна ее разрешимости при любом  $f \in W_2^{-2}$ .

Доказательство теоремы получаем на следующем пути. Пусть ее условия выполнены. Так как  $L$  осуществляет гомеоморфизм между  $H_{\mathcal{L}}$  и  $\mathfrak{R}(L) \subseteq W_2^{-2}$ , то образ  $\overset{0}{H}_{\mathcal{L}}(\Gamma \setminus D)$  замкнут. Поэтому, если  $L(\overset{0}{H}_{\mathcal{L}}(\Gamma \setminus D)) \subset W_2^{-2}$ ,

то в  $W_2^{-2}$  существует вектор  $\alpha \perp L(\overset{0}{H}_{\mathcal{L}}(\Gamma \setminus D))$ , т. е., в частности,  $(\alpha, L[u])_{-2} = 0$ ,  $u \in \overset{0}{W}_2^2(\Gamma \setminus D)$ . Применяя к этому равенству (1), заключаем, что функция  $v = \bar{1}\alpha \in W_2^2$  такова, что  $(\bar{v}, \mathcal{L}[u])_0 = (\alpha, \mathcal{L}[u])_{-2} = 0$  для всех  $u \in \overset{0}{W}_2^2(\Gamma \setminus D)$ . В частности, беря здесь  $u$  аннулирующимся в полоске вблизи  $\Gamma$  и перебрасывая  $\mathcal{L}$  по формуле Грина, найдем в силу произвольности  $u$ , что  $\mathcal{L}^+[v] = 0$ . Далее, по формуле Грина имеем для любого  $u \in \overset{0}{W}_2^2(\Gamma \setminus D)$

$$\int_{\Gamma \setminus X_1} |A(x)v(x)| \left\{ \frac{\partial u}{\partial \mu} v - u \frac{\partial v}{\partial \mu} \right\} dx + \int_{\Gamma} \alpha(x) uv dx = \\ = (\mathcal{L}[u], \bar{v})_0 - (u, \mathcal{L}^+[v])_0 = 0.$$

Ввиду произвольности  $u$  отсюда можно заключить, что  $v$  удовлетворяет сопряженным граничным условиям. Но тогда в силу предположения теоремы  $v = \bar{1}\alpha = 0$ , т. е.  $\alpha = 0$ . Этим достаточность доказана. Необходимость устанавливается, по существу, обращением приведенного рассуждения.

4<sup>0</sup>. Рассмотрим некоторые примеры.

1) Пусть  $G$  — конечная область с гладкой границей;  $\mathcal{L}$  — эллиптическое выражение с вещественными коэффициентами и настолько большим положительным  $a(x)$ , чтобы  $(\mathcal{L}[u], u)_0 \geq \varepsilon (u, u)_0$  ( $u \in \overset{0}{W}_2^2(\Gamma)$ ;  $\bar{u} = u$ ;  $\varepsilon > 0$ ). Поставим задачу с граничным условием  $u|_{\Gamma} = 0$ . В этом случае  $D = X_0 = X_1 = 0$ , сопряженное граничное условие имеет вид  $v|_{\Gamma} = 0$ . Существование обобщенного решения  $\varphi$  немедленно вытекает из положительности  $\mathcal{L}$ , а значит и  $\mathcal{L}^+$ , на указанных выше функциях. Как известно (13), рассматриваемая задача имеет решение  $u \in \overset{0}{W}_2^2(\Gamma)$ ; в силу единственности обобщенного решения  $\varphi = u$  в  $H_{\mathcal{L}}$ . Нетрудно показать, что в нашем случае  $\|u\|_{\mathcal{L}} \geq \delta \|u\|_0$  ( $u \in \overset{0}{W}_2^2(\Gamma)$ ,  $\delta > 0$ ), поэтому  $\overset{0}{H}_{\mathcal{L}}(\Gamma)$  вообще не содержит идеальных элементов и совпадает с  $\overset{0}{W}_2^2(\Gamma)$ .

2) Вообще, пусть  $\mathcal{L}$  — произвольное выражение вида (2), о котором известно, что оно эллиптическо и с достаточно гладкими коэффициентами в некоторой подобласти  $Q \subset G$  с кусочно-гладкой границей. Тогда обобщенное решение  $\varphi$  граничной задачи, поставленной в 2<sup>0</sup>, совпадает в  $Q$  с классическим в следующем смысле: пусть  $u_n \in \overset{0}{W}_2^2(\Gamma \setminus D)$  сходится в  $H_{\mathcal{L}}$ , к  $\varphi$ ; тогда существует последовательность функций  $h_n \in L_2$ ,  $h_n \perp u_n - h_n$ , внутри  $Q$ , входящих в  $W_2^2$  и удовлетворяющих уравнению  $\mathcal{L}[h_n] = 0$  ( $x \in Q$ ), такая, что  $u_n - h_n$  сходится в  $L_2$  к некоторой функции  $u$ , входящей в  $W_2$  внутри  $Q$  и удовлетворяющей уравнению  $\mathcal{L}[u] = f$  ( $x \in Q$ ). Если  $Q$  приымкает к некоторой части  $\Gamma_1$  границы области  $G$ , на которой были заданы нулевые граничные условия, то  $h_n|_{\Gamma_1} = u|_{\Gamma_1} = 0$ .

3) Пусть  $\mathcal{L}$  — эллиптическое выражение с произвольными достаточно гладкими коэффициентами, тогда граничная задача  $\mathcal{L}[u] = f$ ,  $u|_{\Gamma \setminus D} = 0$ ,  $u|_D$  снято, всегда имеет обобщенное решение. Это сразу вытекает из теоремы и единственности задачи Коши для  $\mathcal{L}$  (14). В силу 2) это решение гладко вне  $D$ .

4) Пусть  $\mathcal{L}$  — произвольное формально самосопряженное выражение, у которого  $\text{Im } a(x)$  в  $G$  не меняет знака и почти везде не равна нулю; кроме того, предположим, что  $X_0 = 0$ . Краевая задача с граничным условием  $u|_{\Gamma} = 0$  всегда имеет обобщенное решение  $\varphi$ . Действительно, в силу

теоремы нужно убедиться, что решение  $v \in W_2^2$  задачи  $\mathcal{L}[v] = 0, v|_{\Gamma \setminus X_1} = 0, v|_{X_1}$  снято — нулевое. А это вытекает из равенства  $(\mathcal{L} - a)[v] = -av$ , вещественности и самосопряженности выражения  $\mathcal{L} - a$  и формулы Грина. В силу 2) решение  $\varphi$  — классическое в областях эллиптичности  $\mathcal{L}$ .

5) Пусть  $\mathfrak{M}[u] = \sum_i b_i(x) \frac{\partial u}{\partial x_i} + b(x)u$ , где  $b_i$  и  $b$  вещественны и

имеют ограниченные первые производные. Положим  $\mathcal{L}[u] = \mathfrak{M}^+ \mathfrak{M}[u] + c(x)u$ , где  $c(x)$  неотрицательна и достаточно велика. Пусть  $G$  — произвольная область. Краевая задача с граничным условием  $u|_{\Gamma} = 0$  всегда имеет обобщенное решение. В этом легко убеждаемся на основании теоремы и того обстоятельства, что  $\mathcal{L}$  достаточно положительное.

6) Рассмотрим дифференциальное выражение Трикоми  $\mathcal{L}[u] = x_2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2}$  в произвольной области  $G$  с кусочно-гладкой границей, на которой не расположены куски характеристик из гиперболической полуплоскости  $x_2 < 0$ . Краевая задача  $\mathcal{L}[u] + zu = f \in L_2, u|_{\Gamma} = 0$ , где  $z(x)$  — произвольная комплексная добавка (т. е. функция вида  $a(x)$  из 4)) всегда имеет обобщенное решение  $\varphi$ . Это вытекает из 4), так как  $\mathcal{L} + z$  формально самосопряжено. Из 2) следует, что во всяком случае при  $x_2 > 0$   $\varphi$  — классическое.

7) Рассмотрим обычную постановку краевой задачи для уравнения Трикоми:  $G$  ограничена кусочно-гладкой кривой  $\Gamma_1$  при  $x_2 \geq 0$  и двумя кусками  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_3$  (левым и правым) характеристик 0-го порядка при  $x_2 \leq 0$ ; рассматривается уравнение  $\mathcal{L}[u] = f \in L_2$  с граничными условиями  $u|_{\Gamma_1 \cup \Gamma_2} = 0, u|_{\Gamma_3}$  снято. Согласно теореме для разрешимости этой задачи нужно показать, что если  $v \in W_2^2$  удовлетворяет уравнению  $\mathcal{L}[v] = 0$  и граничным условиям  $v|_{\Gamma_1} = 0, v|_{\Gamma_2}$  снято,  $\mathfrak{M}^+ [v] - \mathfrak{M}[v]|_{\Gamma_3} = 0$ , то  $v = 0$ . Уравнение  $(\mathfrak{M}^+ - \mathfrak{M})[v] = 0$  — первого порядка на  $\Gamma_3$ , сингулярное в точке  $x_0$  стыка  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_1$ ;  $v(x_0) = 0$ , так как  $v|_{\Gamma_1} = 0$ . Его легко выписать и показать, что, несмотря на сингулярность, условие Коши  $v(x_0) = 0$  влечет равенство  $v|_{\Gamma_3} = 0$ . Итак,  $v|_{\Gamma_1 \cup \Gamma_2} = 0, v|_{\Gamma_3}$  снято. Из теоремы единственности для задачи Трикоми (15) следует, что  $v = 0$ . Таким образом наша задача имеет обобщенное решение, являющееся в силу 2) классическим при  $x_2 > 0$ . Из классических исследований задачи Трикоми, как известно, вытекает его достаточная гладкость и при  $x_2 \leq 0$ .

8) Пусть  $\mathcal{L}$  — формально самосопряженное с вещественными коэффициентами выражение; предположим, что  $X_0 = 0$ . Оператор в  $L_2$   $\Lambda g = \mathcal{L}[g]$ ,  $g \in \mathfrak{D}(\Lambda) = \overset{0}{W}_2^2(\Gamma)$ , очевидно, эрмитов. В некоторых случаях можно показать, что его замыкание самосопряжено. Тогда уравнение  $\bar{\Lambda}g - zg = f \in L_2$  ( $z \in$  спектру) имеет решение  $g \in \mathfrak{D}(\bar{\Lambda})$ , являющееся, очевидно, и обобщенным решением соответствующей краевой задачи. Более подробно на этих вопросах мы здесь останавливаться не будем.

Институт математики  
Академии наук УССР

Поступило  
6 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 L. Höglund der, Acta Math., 94, № 3—4 (1955). 2 С. Л. Соболев, ДАН, 109, № 4 (1956). 3 Н. Н. Вахания, ДАН, 116, № 6 (1957). 4 D. I. Mangenop, Bul. Inst. Politechn. Iasi, 4 (1949). 5 F. Magenesi, Rend. Seminar mat. Univ. Padova, 23, № 1 (1954). 6 I. S. Louhivaaga, Rend. Circ. Mat. Palermo, ser. II, 5 (1956). 7 W. Littmann, Comm. Pure and Appl. Math., 11, № 1 (1958). 8 М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, Усп. матем. наук, 12, № 5 (1957). 9 И. М. Гельфанд, А. Г. Ко-  
стюченко, ДАН, 103, № 3 (1955). 10 Ю. М. Березанский, Матем. сб., 43(85), № 1 (1957). 11 Г. И. Кач, ДАН, 119, № 1 (1958). 12 Р. D. Lax, Comm. Pure and Appl. Math., 8, № 4 (1955) (см. также сборник переводов Математика, 1, № 1 (1957)). 13 О. А. Ладыженская, Вестн. ЛГУ, № 11 (1955). 14 Е. М. Ландис, ДАН, 107, № 5 (1956). 15 Ф. Трикоми, Лекции по уравнениям в частных производных, ИЛ, 1957. 16 М. И. Вишик, С. Л. Соболев, ДАН, 111, № 3 (1956).

В. П. ГЛУШКО и С. Г. КРЕЙН

ДРОБНЫЕ СТЕПЕНИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ  
И ТЕОРЕМЫ ВЛОЖЕНИЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 VI 1958)

1. Пусть  $G$  — ограниченная область  $n$ -мерного пространства ( $n \geq 2$ ), звездная относительно всех точек некоторого содержащегося в ней шара. В гильбертовом пространстве  $L_2(G)$  мы будем рассматривать самосопряженный положительно-определенный оператор  $A$ , порожденный некоторым дифференциальным оператором четного порядка и системой однородных граничных условий.

Будем говорить, что оператор  $A$  сильно обратим, если

$$\|A^{-1}f\|_{W_2^l} \leq C \|f\|_{L_2} \quad (f \in L_2), \quad (1)$$

где  $\| \cdot \|_{W_2^l}$  — норма в пространстве Соболева  $W_2^l$ .

Как показали Коччополи <sup>(1)</sup> и Ладыженская <sup>(2)</sup> для оператора второго порядка и Гусева <sup>(3)</sup> для операторов высшего порядка, эллиптические операторы являются сильно обратимыми при широком классе областей и граничных условий.

Из теорем вложения Соболева <sup>(4)</sup> и неравенства (1) можно сделать вывод о том, что оператор  $A^{-1}$  отображает пространство  $L_2$  в пространство  $C$  или в некоторое пространство  $L_q$ , где  $q$  определяется по числам  $n$  и  $l$ . Нас будет интересовать вопрос о том, в какие пространства отображают  $L_2$  операторы  $A^{-\gamma}$  при  $0 < \gamma < 1$ .

Теорема 1. Пусть  $A$  — сильно обратимый оператор,  $0 < \gamma < 1$  и  $r = \gamma l - n/2$ . Возможны следующие случаи:

а) Число  $r$  — нецелое положительное. Тогда оператор  $A^{-\gamma}$  является вполне непрерывным оператором, действующим из пространства  $L_2$  в пространство  $C_{m, \nu}$  функций, имеющих частные производные  $m = [r]$ , удовлетворяющие условию Гельдера с показателем  $\nu < r - [r]$ .

б)  $r$  — целое положительное. Тогда оператор  $A^{-\gamma}$  является вполне непрерывным и действует из  $L_2$  в пространство  $C_{m, \nu}$ , где  $m = r - 1$  и  $\nu < 1$ .

в)  $r \leq 0$ . Тогда оператор  $A^{-\gamma}$  является вполне непрерывным оператором, действующим из  $L_2$  в  $L_q$ , где  $\frac{1}{q} > -\frac{r}{n} = \frac{1}{2} - \frac{\gamma l}{n}$ .

Заметим, что утверждение в) теоремы может быть получено из утверждения а) с помощью теоремы М. А. Красносельского <sup>(5)</sup> о дробных степенях операторов\*.

Хорошо известна роль, которую играют оценки производных функций Грина дифференциальных операторов. Однако в ряде приложений фактически

\* Дробные отрицательные степени оператора Лапласа изучались В. А. Ильиным <sup>(6)</sup>, из результатов которого следует, что  $A^{-\gamma}$  при  $\gamma > n/4$  действует из  $L_2$  в  $C$  и ограничен.

нужны не сами эти оценки, а сведения о том, в какое функциональное пространство действует оператор  $D^m A^{-1}$ , где  $D^m$  — некоторая частная производная порядка  $m$ . Мы рассмотрим этот вопрос для оператора  $D^m A^{-\gamma}$ .

Теорема 2. Пусть  $A$  — сильно обратимый оператор, а  $m$  — целое положительное число, удовлетворяющее неравенству  $\gamma l - \frac{n}{2} \leq m < \gamma l$ ; тогда оператор  $D^m A^{-\gamma}$  является вполне непрерывным оператором, действующим из  $L_2$  в  $L_q$ , где

$$\frac{1}{q} > \frac{1}{2} - \frac{\gamma l - m}{n}. \quad (2)$$

Объединение утверждений теоремы 1 с теоремой 2 позволяет заключить, что в условиях последней теоремы оператор  $A^{-\gamma}$  действует в пространство  $W_q^m$ .

Пусть  $M$  — некоторая точка области  $\bar{G}$ . Рассмотрим оператор  $D_h^m f(P) \equiv \frac{1}{|M-P|^h} D^m f(P)$  ( $h \geq 0$ ). С помощью неравенства Гельдера можно из теоремы 2 сделать заключение о том, куда действует оператор  $D_h^m A^{-\gamma}$ . Однако для  $\gamma = 1$  можно получить более точный результат.

Теорема 2'. Пусть  $A$  — сильно обратимый оператор и целое неотрицательное  $m$  удовлетворяет неравенствам  $l - \frac{n}{p} < m < l$ . Тогда при всяком  $h$  таком, что  $m + h \leq l$ , оператор  $D_h^m A^{-1}$  является ограниченным оператором, действующим из  $L_p$  в  $L_q$ , где

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{p} - \frac{l - m - h}{n}.$$

Если  $m = l - \frac{n}{p}$ , то предыдущее утверждение справедливо при  $q > p$ ,  $h < \frac{n}{q}$ .

Следуя (7), назовем порядком  $\alpha$  оператора  $D_h^m$  относительно оператора  $A$  нижнюю точную грань чисел  $\gamma$ , для которых оператор  $D_h^m A^{-\gamma}$  ограничен в  $L_2$ .

Теорема 3. При  $0 \leq m < l$  и  $0 \leq h < \min\left\{l - m, \frac{n}{2}\right\}$  оператор  $D_h^m$  является оператором дробного порядка не выше  $\frac{m+h}{l}$  относительно оператора  $A$  и, более того, при  $\frac{m+h}{l} < \gamma < 1$

$$\left\| \frac{1}{|M-P|^h} D^m A^{-\gamma} \varphi \right\|_{L_2} \leq K \|\varphi\|_{L_2},$$

где  $K$  не зависит от  $M \in G$ .

Пользуясь теоремой 3 и результатами (7), можно изучать решения эллиптических и параболических уравнений, у которых коэффициенты при младших (пространственных) производных имеют точечные особенности. При этом сумма порядка производной и порядка особенности коэффициента, стоящего при ней, должна быть меньше порядка главных членов.

2. Приведем некоторые факты, которые используются при доказательствах теорем 1, 2, 3. В основе этих доказательств лежит небольшое уточнение теоремы, установленной в (7) П. Е. Соболевым и одним из авторов.

Пусть  $E$  — пространство, расположено в  $L_2$ , причем  $\|\varphi\|_{L_2} \leq C \|\varphi\|_E$ . Пусть  $B$  — оператор, определенный на  $D(A) \subset E$  и допускающий замыкание  $\bar{B}$  как оператор из  $L_2$  в  $E$ . Для того чтобы при всех  $\gamma > \alpha$  имело место неравенство

$$\|\bar{B} A^{-\gamma} \varphi\|_E \leq K(\gamma, E) \|\varphi\|_{L_2},$$

необходимо и достаточно, чтобы для достаточно малых  $\delta$  и  $\gamma > a$  имело место неравенство

$$\|Bf\|_E \leq \frac{K_1(\gamma, E)}{\delta^\gamma} \|f\|_{L_2} + \delta^{1-\gamma} \|Af\|_{L_2} \quad (f \in D(A)). \quad (3)$$

Пункт в) теоремы 1 следует из приведенного утверждения, если принять за  $B$  единичный оператор. Неравенство (3) при этом получается из известных неравенств такого типа для обобщенных частных производных различных порядков. Эти неравенства получались различными авторами при тех или иных предположениях относительно границы области  $G$ . Они справедливы и в наших предположениях \*.

Пункт а) теоремы 1 следует из теоремы 3 с помощью теоремы типа теорем вложения, установленной Ниренбергом (6), лемма 1). Для получения пункта б) теоремы 1 из теоремы 3 пришлось дополнить результат Ниренберга, что удалось сделать с помощью одной теоремы об операторах типа потенциала, установленной одним из авторов настоящей статьи.

Для доказательства теорем 2' и 3 пришлось установить неравенства типа (3) уже не для операторов частных производных, а для операторов  $D_h^m$ . Мы приведем их в более общей форме, чем они нужны для теорем 2' и 3.

Теорема 4. Пусть  $\varphi \in W_p^l$  и  $s = l - \frac{n}{p}$ . Тогда для всех достаточно малых  $\delta > 0$  и  $l > m > s$  имеет место неравенство

$$\|D_h^m \varphi\|_{L_q} \leq \frac{K}{\delta^x} \|\varphi\|_{L_p} + \delta^{1-x} \|\varphi\|_{L_p^l}, \quad (4)$$

где

$$x = \frac{n}{l} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{q} \right) + \frac{m+h}{l} \quad (5)$$

и  $K$  не зависит от  $\delta$ ,  $\varphi$  и точки  $M \in \bar{G}$ , по которой построен оператор  $D_h^m$ . При этом  $0 \leq h \leq l - m$ ,  $\frac{1}{p} > \frac{1}{q} \geq \frac{1}{p} - \frac{l-m-h}{n}$ .

Теорема 4'. Пусть  $\varphi \in W_p^l$  и пусть  $s = l - \frac{n}{p} > 0$ . Тогда для всех достаточно малых  $\delta > 0$  имеет место неравенство

$$\sup_{P, Q \in G} \frac{|D_h^m \varphi(P) - D_h^m \varphi(Q)|}{|P - Q|^\nu} \leq \frac{K}{\delta^x} \|\varphi\|_{L_p} + \delta^{1-x} \|\varphi\|_{L_p^l},$$

где

$$x = \frac{m+h}{l} + \frac{n}{pl}$$

и  $K$  не зависит от  $\delta$  и  $\varphi$ .

При этом  $\nu$  есть наибольшее целое число, меньшее  $s$ , а  $\nu = s - [s]$ , если  $s$  нецелое, и  $\nu < 1$ , если  $s$  целое.

Теоремы 4 и 4' получаются с помощью некоторых теорем об операторах типа потенциала и представления С. Л. Соболева (4) функций из  $W_p^l$ . При этом приходится пользоваться некоторыми геометрическими свойствами областей, звездных относительно шара.

Пространства  $W_p^l$  состоят из функций, которые сами принадлежат  $L_p$  и переводятся в  $L_p$  всеми операторами частных производных  $D^l$  порядка  $l$ . Аналогично можно рассмотреть пространство функций  $\varphi \in L_p$ , для которых  $D_h^l \varphi \in L_p$  при данных  $l$  и  $k$ . На такие пространства обобщаются теоремы 4 и 4'.

\* В наиболее общем виде эти равенства, по видимому, были получены в неопубликованной работе В. П. Ильина, с которой он любезно ознакомил авторов.

3. Полная непрерывность операторов, о которых идет речь в теоремах 1 и 2, устанавливается с помощью неравенств, аналогичных известному неравенству Фридрихса для оператора Лапласа<sup>(9)</sup>.

Теорема 5. В условиях теоремы 4 справедливо неравенство

$$\|D_h^m \varphi\|_{L_q} \leq \frac{K}{\delta^{\frac{n}{p} + \frac{n}{p' t}}} \sum_{i=1}^N \left| \int \varphi(P) \omega_i(P) dP \right| + \delta^{1+\alpha} \|\varphi\|_{L_p^1} \quad \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1 \right),$$

где  $\alpha$  определяется формулой (5);  $K$  не зависит от  $\varphi$ ,  $\delta$  и  $M$ ;  $N$  не зависит от  $\varphi$ ;  $\omega_i(P)$  — функции, ограниченные одной константой, не зависящей от  $\varphi$ .

В условиях теоремы 4' имеет место теорема, аналогичная теореме 5.

4. Как это следует из<sup>(10)</sup>, теоремы 1, 2, 3 могут быть полезными при изучении эллиптических и параболических уравнений с нелинейностями, а также<sup>(11)</sup> в вопросе о разложениях в ряды по собственным функциям дифференциальных операторов.

Для этих задач важно было бы знать, в какие пространства действуют операторы  $D_h^m A^{-\gamma}$  не только из  $L_2$ , но и из  $L_p$  при  $p > 2$ . Для получения таких теорем методами настоящей работы требуется дальнейшее усиление результата работы<sup>(7)</sup> об операторах дробного порядка.

Поступило  
4 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. Caccioppoli, Giorn. Mat. Battaglini, 80, 186 (1950—1951). <sup>2</sup> О. А. Ладыженская, ДАН, 75, № 6, 765 (1950). <sup>3</sup> О. В. Гусева, ДАН, 102, № 6, 1069 (1955).  
<sup>4</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>5</sup> М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. <sup>6</sup> В. А. Ильин, ДАН, 109, № 4, 690 (1956). <sup>7</sup> С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 118, № 2, 233 (1958).  
<sup>8</sup> L. Nigengerg, Comm. on Pure and Appl. Math., 9, 509 (1956). <sup>9</sup> Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, 2, 1945. <sup>10</sup> М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 112, № 6 (1957). <sup>11</sup> М. А. Красносельский, Е. И. Пустыльник, ДАН, 122, № 6 (1958).

А. П. ЕРШОВ

## ОБ ОПЕРАТОРНЫХ АЛГОРИФМАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 7 VI 1958)

В статье предлагается новый способ формального описания алгорифмов, на базе которого, по мнению автора, можно разработать математический аппарат для решения ряда задач теоретического программирования. В связи с этим дается определение «операторного алгорифма» и устанавливается связь операторных алгорифмов с частично-рекурсивными функциями и нормальными алгорифмами.

1<sup>0</sup>. Предварительные построения. Каждый конкретный класс операторных алгорифмов строится, отправляясь от некоторого потенциально бесконечного множества  $V$  переменных и некоторого списка  $S$  операций. Переменное изображается словом в некотором алфавите. Для каждого переменного  $x \in V$  описываются все те конструктивные объекты (к. о.), которые могут являться значениями переменного  $x$ . Каждая  $k$ -местная ( $k > 0$ ) операция изображается словом  $A_0( ) A_1( ) \dots ( ) A_k$ , где  $A_0, A_1, \dots, A_k$  — слова в некотором алфавите.  $i$ -я слева пара скобок  $( )$  называется  $i$ -м местом операции  $A_0( ) A_1( ) \dots ( ) A_k$ . Каждая  $k$ -местная операция задает для некоторых наборов к. о.  $\mu_1, \dots, \mu_k$  эффективный способ получения нового к. о.  $\nu$ , называемого результатом применения операции  $A_0( ) A_1( ) \dots ( ) A_k$  к набору к. о.  $\mu_1, \dots, \mu_k$ . Результат применения операции  $A_0( ) A_1( ) \dots ( ) A_k$  к набору  $\mu_1, \dots, \mu_k$  будет обозначаться  $A_0(\mu_1) A_1(\mu_2) \dots (\mu_k) A_k$ .

Ниже одновременной индукцией определяются следующие понятия: выражение, аргументы выражения, значение выражения для данных значений аргументов.

а) Базис индукции. Слово  $x$  (где  $x$  — любое переменное) — выражение. Аргументом выражения  $x$  является  $x$ . Для любого значения  $x$  аргумента  $x$  выражение  $x$  имеет значение, равное  $x$ .

Пусть  $T(x_1, \dots, x_n)$  обозначает выражение  $T$  с аргументами  $x_1, \dots, x_n$ , а  $T(x_1, \dots, x_n)$  обозначает значение выражения  $T$ , определенное для значений  $x_1, \dots, x_n$  аргументов  $x_1, \dots, x_n$ .

б) Шаг индукции. Пусть  $A_0( ) \dots ( ) A_k$  —  $k$ -местная операция и  $T_1(x_{11}, \dots, x_{1n_1}), \dots, T_k(x_{k1}, \dots, x_{kn_k})$  — выражения. Тогда слово  $T$ , получаемое подстановкой в  $i$ -е место операции  $A_0( ) \dots ( ) A_k$  выражения  $T_i(x_{i1}, \dots, x_{in_i})$  и имеющее вид

$$A_0(T_1(x_{11}, \dots, x_{1n_1})) \dots (T_k(x_{k1}, \dots, x_{kn_k})) A_k,$$

является выражением с аргументами  $x_1, \dots, x_n$ , где  $x_1, \dots, x_n$  — все те переменные, которые являются аргументами выражений  $T_1, \dots, T_k$ .

Пусть  $x_1, \dots, x_n$  — значения аргументов выражения  $T$ . Тогда, если  $T_1(x_{11}, \dots, x_{1n_1}) = y_1, \dots, T_k(x_{k1}, \dots, x_{kn_k}) = y_k$  и  $A_0(y_1) \dots (y_k) A_k = y$ , то  $T(x_1, \dots, x_n) = y$ .

Формулой называется любое слово вида  $T(x_1, \dots, x_n) \Rightarrow y$ , где  $T(x_1, \dots, x_n)$  — любое выражение,  $y$  — любое переменное. Оператором называется любое слово вида  $T_1 \Rightarrow y_1 * \dots * T_m \Rightarrow y_m$ , где  $m > 0$ ,  $T_i \Rightarrow y_i$  — формула ( $i = 1, \dots, m$ ). Алфавиты, в которых записываются переменные и операции, выбираются так, чтобы любой оператор однозначно расчленялся на однозначно читаемые формулы.

2<sup>0</sup>. Операторные алгоритмы. Пусть даны переменные  $V$  и операции  $S$ . Зафиксируем некоторый к. о.  $p_0$ , который назовем остановом. Возьмем произвольные  $r+s$  переменных из  $V$ . Объявим  $r$  переменных  $p_1, \dots, p_r$  параметрами операторного алгорифма и придадим им некоторые значения  $p_1, \dots, p_r$ . Среди параметров выделим одно переменное  $p^*$ , которое назовем началом операторного алгорифма. Остальные  $s$  переменных объявим функциональными переменными операторного алгорифма. Любой набор функциональных переменных  $x_1, \dots, x_s$  и параметров  $p_1, \dots, p_r$  с выделенным началом  $p^*$  и присвоенными им значениями  $p_1, \dots, p_r$  назовем операторным алгорифмом  $\mathcal{U}$  из класса  $\mathcal{U}(V, S)$  операторных алгорифмов над переменными  $V$  и операциями  $S$ .

Выполнению алгорифма  $\mathcal{U}$  предшествует присвоение функциональным переменным  $x_1, \dots, x_s$  произвольных значений  $x_1, \dots, x_s$ , являющихся исходными данными для алгорифма  $\mathcal{U}$ . После выбора исходных данных всякое различие между параметрами и функциональными переменными стирается.

Выполнение алгорифма  $\mathcal{U}$  состоит в последовательном преобразовании его области действия — некоторого списка переменных, которым присвоены некоторые значения. В начальный момент область действия алгорифма  $\mathcal{U}$  образована переменными  $p_1, \dots, p_r, x_1, \dots, x_s$ , имеющими значения  $p_1, \dots, p_r, x_1, \dots, x_s$  соответственно. Преобразование области действия состоит в изменении переменных, входящих в область действия, и в добавлении в нее новых переменных.

Выполнение алгорифма  $\mathcal{U}$  слагается из следующих элементарных актов:  $\alpha)$  переход к переменному;  $\beta)$  выполнение оператора;  $\gamma)$  естественный останов;  $\delta)$  безрезультатный останов.

Начальный шаг выполнения алгорифма  $\mathcal{U}$  состоит в переходе к началу  $p^*$ . Дальнейшее выполнение алгорифма происходит циклически.

Пусть произошел переход к некоторому переменному  $\tilde{y}$ . Исследуется значение  $\tilde{y}$  этого переменного. Если  $\tilde{y}$  не оператор, происходит безрезультатный останов. Пусть  $\tilde{y}$  — оператор, равный  $T_1 \Rightarrow y_1 * \dots * T_m \Rightarrow y_m$ . В этом случае последовательно для всех  $i$  ( $i = 1, \dots, m$ ) производятся вычисления по  $i$ -й формуле оператора. Пусть  $T_i(x_1, \dots, x_n) \Rightarrow y_i$  —  $i$ -я формула оператора. Если не все из переменных  $x_1, \dots, x_n$  входят в область действия  $\mathcal{U}$ , происходит безрезультатный останов. Пусть  $x_1, \dots, x_n$  входят в область действия  $\mathcal{U}$  со значениями  $x_1, \dots, x_n$ . Если  $T_i(x_1, \dots, x_n) = v_i$  и  $v_i$  может быть значением переменного  $y_i$ , то переменному  $y_i$  присваивается значение  $v_i$ , и переменное  $y_i$  с этим значением включается в область действия алгорифма  $\mathcal{U}^{**}$ . В противном случае происходит безрезультатный останов.

После вычисления по последней формуле оператора  $\tilde{y}$  исследуют вычисленное значение  $v_m$  переменного  $y_m$  в последней формуле. Если  $v_m = p_0$ , происходит естественный останов, свидетельствующий об окончании выполнения алгорифма  $\mathcal{U}$ . Результатом выполнения  $\mathcal{U}$  считаются значения всех переменных, входящих к этому времени в область действия  $\mathcal{U}$ . Если  $v_m$  — к. о., не являющийся переменным, входящим в область действия  $\mathcal{U}$ , проис-

\* Здесь и всюду дальше «алгорифм» означает «операторный алгорифм».

\*\* Если у ранее входило в область действия  $\mathcal{U}$  со значением  $y$ , то просто происходит замена  $y$  на  $v$ . При этом, если окажется, что  $y = \tilde{y}$ , т. е. что  $y$  является как раз тем оператором, который в данный момент выполняется, то считается, что замена  $y$  на  $v$  происходит после вычисления по всем формулам, входящим в оператор  $\tilde{y}$ .

ходит безрезультатный останов. Если же  $y_m = \tilde{y}$  и  $\tilde{y}$  входит в область действия  $\mathfrak{A}$ , то происходит переход к переменному  $y$ , и т. д.

3<sup>0</sup>. Некоторые классы операторных алгорифмов.

I. Класс  $\mathfrak{A}(V_1, S_1)$ . Переменными из  $V_1$  являются записи всех натуральных чисел в десятичной системе счисления, кроме числа 2, означающего останов  $\pi_0$ . Все четные переменные  $x$  ( $x \neq 0$ ) называются числами и переменными, значениями которых являются натуральные числа. Все нечетные переменные и переменное 0 называются операторными переменными, значениями которых являются слова в алфавите  $\{0, \dots, 9, +, P, (, ), *, \Rightarrow\}$ . Пусть  $\mu, \mu_1, \mu_2$  — любые натуральные числа.

Операции  $S_1$ :

- 1) операция  $(\ ) + 1$ , для которой  $(\mu) + 1 = \mu + 1$ ;
- 2) операция  $P((\ ) (\ ))$ , для которой

$$P((\mu_1)(\mu_2)) = \begin{cases} 1, & \text{если } \mu_1 \leq \mu_2; \\ 0, & \text{если } \mu_1 > \mu_2. \end{cases}$$

II. Класс  $\mathfrak{A}(V_2, S_2)$ . Переменными являются все слова в алфавите  $\{\}$ , кроме слова  $\|$ , означающего останов  $\pi_0$ . Значениями переменных являются слова в некотором алфавите  $A = \{a_1, \dots, a_t\}$ , включающем в себя буквы  $T, R, S, \|, (, ), *, \Rightarrow$  \*

Пусть  $P$  — любое слово в алфавите  $A$ .

Операции  $S_2$ :

- 1) операция  $T(\ )$ , для которой

$$T(P) = \begin{cases} P', & \text{если } P = \xi P' \ (\xi \in A); \\ \Lambda, & \text{если } P = \Lambda; \end{cases}$$

- 2) операции  $R \upharpoonright (\ ) (i = 1, \dots, t)$ , для которых  $R \upharpoonright (P) = a_i P$ ;
- 3) операции  $S \upharpoonright (\ )$ , для которых

$$S \upharpoonright (P) = \begin{cases} \|, & \text{если } P = a_i P'; \\ \Lambda, & \text{если } P \neq a_i P'. \end{cases}$$

III. Класс  $\mathfrak{A}(V_3, S_3)$ .  $V_3 = V_2$ . Пусть  $P_1, P_2$  — любые слова в алфавите  $A$ .

Операции  $S_3$ :

- 1) операция  $R((\ ) (\ ))$ , для которой  $R((P_1)(P_2)) = P_1 P_2$ ;
- 2) операция  $S((\ ) (\ ))$ , для которой

$$S((P_1)(P_2)) = \begin{cases} \|, & \text{если } P_2 \text{ кончается словом } P_1; \\ \Lambda, & \text{если } P_2 \text{ не кончается словом } P_1. \end{cases}$$

Пусть дан алгорифм  $\mathfrak{A}$  из класса  $\mathfrak{A}(V, S)$ . Любому переменному  $y \in V$  опоставим с помощью алгорифма  $\mathfrak{A}$  некоторую функцию  $y_{\mathfrak{A}}(x_1, \dots, x_s)$ , аргументами которой будут исходные данные  $x_1, \dots, x_s$  алгорифма  $\mathfrak{A}$  и вычисляемую по следующему правилу: пусть выполнение  $\mathfrak{A}$  для исходных данных  $x_1, \dots, x_s$  обрывается естественным остановом и переменное  $y$  в момент окончания выполнения  $\mathfrak{A}$  входит в область действия  $\mathfrak{A}$  со значением  $y$ . Тогда  $y_{\mathfrak{A}}(x_1, \dots, x_s) = y$ . О функции  $y_{\mathfrak{A}}(x_1, \dots, x_s)$  будем говорить, что она реализуется алгорифмом  $\mathfrak{A}$ .

\* Ограничение на алфавит  $A$  не является существенным. Если  $A$  содержит хотя бы две буквы, все перечисленные буквы, используемые для изображения операторов, могут быть переведены в слова в алфавите  $A$  без потери однозначности чтения оператора  $((\ ))$  (пр. 40).

4<sup>0</sup>. Операторные алгорифмы и частично-рекурсивные функции (2), стр. 294).

Теорема 1. Для любой частично-рекурсивной функции ч.р.ф.  $\varphi(x_1, \dots, x_n)$  существует операторный алгорифм из класса  $\mathfrak{U}(V_1, S_1)$  с функциональными переменными, реализующий  $\varphi(x_1, \dots, x_n)$ .

Идея доказательства. Строятся индивидуальные алгорифмы, реализующие базисные функции счета, выбора аргумента и константы. Затем дается способ построения из алгорифмов, реализующих некоторые исходные ч.р.ф., новых алгорифмов, реализующих ч.р.ф., получаемые применением к исходным ч.р.ф. оператора подстановки, оператора примитивной рекурсии и  $\mu$ -оператора.

Теорема 2. Любая функция, реализуемая любым операторным алгорифмом из класса  $\mathfrak{U}(V_1, S_1)$ , является частично-рекурсивной функцией.

Идея доказательства. Находится индуктивный способ построения произвольного алгорифма из  $\mathfrak{U}(V_1, S_1)$ , отправляясь от простейших алгорифмов, содержащих только один выполняющийся оператор, путем последовательного применения операций зацикливания и присоединения. Операция присоединения состоит в построении из алгорифмов  $\mathfrak{U}^*$ ,  $\mathfrak{U}_1, \dots, \mathfrak{U}_n$  нового алгорифма  $\mathfrak{U}$ , реализующего предписание: выполнить алгорифм  $\mathfrak{U}^*$ , а затем один из алгорифмов  $\mathfrak{U}_1, \dots, \mathfrak{U}_n$  в зависимости от получающихся результатов. Операция зацикливания состоит в построении из алгорифма  $\mathfrak{U}^*$  нового алгорифма  $\mathfrak{U}$ , реализующего предписание: выполнять алгорифм  $\mathfrak{U}^*$  многократно до тех пор, пока не произойдет естественный или безрезультатный останов. Доказывается, что простейшие алгорифмы реализуют только ч.р.ф. Исходя из предположения о справедливости теоремы для некоторых алгорифмов, доказывается, что алгорифмы, полученные из них операциями присоединения и зацикливания, также удовлетворяют теореме.

5<sup>0</sup>. Операторные алгорифмы и нормальные алгорифмы (1), стр. 54.

Теорема 3. Для любого нормального алгорифма  $\mathfrak{U}_n$  в алфавите существует операторный алгорифм  $\mathfrak{U}$  из класса  $\mathfrak{U}(V_2, S_2)$  и переменные такие, что для любого слова  $P$  в алфавите А имеет место условное равенство\*

$$\mathfrak{U}_n(P) \cong y_{\mathfrak{U}}(P).$$

Идея доказательства. Для любой формулы подстановки (1), стр. 54  $R = P \rightarrow \sigma Q$  ( $\sigma$  — либо  $\cdot$ , либо  $\Lambda$ ) строится алгорифм  $\mathfrak{U}^*$  из  $\mathfrak{U}(V_2, S_2)$ , реализующий применение  $R$ . Для любого нормального алгорифма  $\mathfrak{U}_n$  с формулами подстановки  $R_1, \dots, R_n$  дается способ композиции алгорифма  $\mathfrak{U}$  из алгорифмов  $\mathfrak{U}_1^*, \dots, \mathfrak{U}_n^*$ , реализующих применение формул подстановок  $R_1, \dots, R_n$  соответственно.

Теорема 4. Теорема 3 справедлива и для класса операторных алгорифмов  $\mathfrak{U}(V_3, S_3)$ .

Идея доказательства. Строятся индивидуальные алгорифмы из класса  $\mathfrak{U}(V_3, S_3)$ , реализующие операции  $S_2$ .

Вычислительный центр  
Академии наук СССР

Поступило  
30 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Марков, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 42 (1954).  
С. К. Клини, Введение в метаматематику, М., 1956.

\* По поводу условного равенства см. (1), стр. 51.

А. Ф. ЗОЛИН

О ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ ПОЛИГАРМОНИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 VI 1958)

В настоящей заметке приближенно решается основная граничная задача для уравнения

$$\Delta^p U = \sum_{\substack{\alpha, \beta = 0, p \\ \alpha + \beta = p}} \frac{p!}{\alpha! \beta!} \frac{\partial^{2p} U}{\partial x^{2\alpha} \partial y^{2\beta}} = 0. \quad (1)$$

Функция  $U$ , следовательно, должна, помимо (1), удовлетворять условиям

$$U|_{\Gamma} = f_0(s), \quad \frac{\partial U}{\partial \nu}|_{\Gamma} = f_1(s), \dots, \quad \frac{\partial^{p-1} U}{\partial \nu^{p-1}}|_{\Gamma} = f_{p-1}(s), \quad (2)$$

где  $f_0, f_1, \dots, f_{p-1}$  — заданные непрерывные на границе  $\Gamma$  данной односвязной области  $\Omega$  функции;  $\nu$  — направление внешней нормали к  $\Gamma$ .

Эта задача изучалась с точки зрения существования, единственности и возможных путей ее решения С. Л. Соболевым (при весьма общих предположениях относительно области и ее границы) <sup>(1)</sup>, а также И. Н. Векуа <sup>(2)</sup>, И. Мейманом <sup>(3)</sup> и др.

Мы будем полагать, что граница  $\Gamma$  состоит из конечного числа кусочно-заданных кривых.

В дальнейшем нам будет удобней иметь дело со следующими граничными условиями

при  $p$  четном

при  $p$  нечетном

$$\begin{array}{ll} U|_{\Gamma} = \varphi_0(s), & U|_{\Gamma} = \varphi_0(s), \\ \frac{\partial U}{\partial \nu}|_{\Gamma} = \varphi_1(s), & \frac{\partial U}{\partial \nu}|_{\Gamma} = \varphi_1(s), \\ \Delta U|_{\Gamma} = \varphi_2(s), & \Delta U|_{\Gamma} = \varphi_2(s), \\ \frac{\partial \Delta U}{\partial \nu}|_{\Gamma} = \varphi_3(s), & \frac{\partial \Delta U}{\partial \nu}|_{\Gamma} = \varphi_3(s), \\ \dots & \dots \\ \Delta^{\left[\frac{p-1}{2}\right]} U|_{\Gamma} = \varphi_{p-2}(s), & \dots \\ \frac{\partial \Delta^{\left[\frac{p-1}{2}\right]} U}{\partial \nu}|_{\Gamma} = \varphi_{p-1}(s). & \Delta^{\frac{p-1}{2}} U|_{\Gamma} = \varphi_{p-1}(s). \end{array} \quad (2')$$

для  $\varphi_0, \varphi_1, \dots, \varphi_{p-1}$  — определенные непрерывные функции, которые могут быть выражены через функции  $f_0, f_1, \dots, f_{p-1}$ , а квадратные скобки означают наибольшую целую часть числа. Легко проверить, что условия (2) и (2') эквивалентны в том смысле, что функция  $U$ , удовлетворяющая одним из условий, удовлетворяет другим и наоборот.

Следуя общей идее метода наименьших квадратов (4), в этой заметке строятся приближенные решения задачи так, что они точно удовлетворяют уравнению (1) и приближенно удовлетворяют условиям (2'), т. е. указывается способ построения последовательности полигармонических функций, сходящихся в  $\Omega$  к точному решению рассматриваемой задачи.

Естественно в качестве системы приближающих функций брать наиболее простые по виду функции. Поэтому в качестве таковых мы возьмем полигармонические полиномы, которые запишем с помощью полярных координат в виде

$$u_{pn} = \sum_{\substack{i=1, p \\ j=0, n}} \rho^{2(i-1)+j} (a_{ij} \cos j\theta + b_{ij} \sin j\theta). \quad (3)$$

Рассмотрим множество всех регулярных (2) полигармонических функций, определенных в  $\Omega$ , и превратим его в гильбертово пространство, определив следующим образом скалярное произведение

$$(U, V) = \sum_{k=0}^{\left[\frac{p-1}{2}\right]} \int_{\Gamma} \left( \Delta^k U \Delta^k V + \frac{\partial \Delta^k U}{\partial \nu} \frac{\partial \Delta^k V}{\partial \nu} \right) ds, \quad (4)$$

где штрих означает, что в случае нечетного  $p$  последнее слагаемое отсутствует. Нетрудно проверить, что выражение (4) удовлетворяет аксиомам скалярного произведения. Метрику, в которой мы будем вести приближение, определим с помощью нормы которая, следовательно, примет вид

$$\|U\|^2 = \sum_{k=0}^{\left[\frac{p-1}{2}\right]} \int_{\Gamma} \left[ (\Delta^k U)^2 + \left( \frac{\partial \Delta^k U}{\partial \nu} \right)^2 \right] ds. \quad (5)$$

Предварительно отметим следующий факт.

**Лемма.** *Полигармонические полиномы (3), рассмотренные в  $\Omega$ , всюду плотны в пространстве  $E$  вместе со своими частными и смешанными производными любого порядка.*

Это предложение можно доказать, пользуясь чебышевской метрикой. Оно сюда с очевидностью будет следовать, что оно верно также и в метрике, определенной с помощью нормы (5).

Доказательство леммы следует из представления произвольной полигармонической функции в форме Алманси  $U = \sum_{i=0}^{p-1} \rho^{2i} U_i$ , где  $U_i$  — некоторые га-

монические функции, и того факта, что любая регулярная гармоническая функция может быть неограниченно равномерно приближена гармоническими полиномами, а ее производные — соответствующими производными тех же гармонических полиномов. Последнее обстоятельство является следствием обобщенной теоремы Уолша, устанавливающей принципиальную возможность одновременной аппроксимации аналитических в  $\Omega$ , непрерывных в  $\bar{\Omega}$  функций комплексного переменного и их производных полиномами комплексного переменной и их соответствующими производными.

**Следствие.** Из леммы следует замкнутость полиномов (3) вместе с их выражениями (2') в среднем на  $\Gamma$  в пространстве непрерывных на  $\Gamma$  функций, а также замкнутость их в  $\bar{\Omega}$  в смысле нашей метрики и в  $E$ .

В качестве приближенного решения задачи возьмем такой полином  $U$  вида (3), который обращает в минимум  $\|U - u_{pn}\|^2$ . Отметим, что этот минимум в принципе легко реализуется. По лемме и следствию из нее полином  $U_{pn}$  сходится в среднем вместе со своими выражениями (2') на границе  $\Gamma$  к соответствующим граничным функциям.

Теорема. В любой внутренней точке области  $\Omega$  полиномы  $U_{pn}$  сходятся в обычном смысле в любой замкнутой области  $\bar{D}$ , лежащей внутри  $\Omega$ , равномерно к точному решению рассматриваемой задачи при неограниченном возрастании  $n$ .

Применим к разности  $U - U_{pn}$  формулу, выражющую значение полигармонической функции внутри области через ее граничные значения (2') и полигармоническую функцию Грина (2, 5)

$$U - U_{pn} = \sum_{k=0}^{\left[\frac{p-1}{2}\right]} \int_{\Gamma} \left[ \Delta^k (U - U_{pn}) \frac{\partial \Delta^{p-k-1} G}{\partial \nu} - \frac{\partial \Delta^k (U - U_{pn})}{\partial \nu} \Delta^{p-k-1} G \right] ds.$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} & |U(x, y) - U_{pn}(x, y)| \leqslant \\ & \leqslant \sum_{k=0}^{\left[\frac{p-1}{2}\right]} \left\{ \left[ \int_{\Gamma} (\Delta^k U - \Delta^k U_{pn})^2 ds \right]^{1/2} \left[ \int_{\Gamma} \left( \frac{\partial \Delta^{p-k-1} G}{\partial \nu} \right)^2 ds \right]^{1/2} + \right. \\ & \left. + \left[ \int_{\Gamma} \left( \frac{\partial \Delta^k U}{\partial \nu} - \frac{\partial \Delta^k U_{pn}}{\partial \nu} \right)^2 ds \right]^{1/2} \left[ \int_{\Gamma} (\Delta^{p-k-1} G)^2 ds \right]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Функции

$$\Phi_{1k}(x, y) = \left[ \int_{\Gamma} \left( \frac{\partial \Delta^{p-k-1} G}{\partial \nu} \right)^2 ds \right]^{1/2}, \quad \Phi_{2k}(x, y) = \left[ \int_{\Gamma} (\Delta^{p-k-1} G)^2 ds \right]^{1/2}$$

непрерывны, следовательно, ограничены в  $\bar{D}$ . Постоянные коэффициенты при этих функциях в (6) стремятся к нулю при возрастании  $n$ , что и доказывает теорему.

Институт математики и механики  
им. В. И. Романовского  
Академии наук УзССР

Поступило  
17 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>2</sup> И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, М.-Л., 1948. <sup>3</sup> Н. Мейман, ДАН, 33, № 4, 275 (1941). <sup>4</sup> С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, М.-Л., 1950. <sup>5</sup> М. Niculesco, les fonctions poliharmoniques, Paris, 1936.

## И. С. КАЦ

## НЕКОТОРЫЕ «ОБЩИЕ» ТЕОРЕМЫ О ПОВЕДЕНИИ «СПЕКТРАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СИСТЕМ ВТОРОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 VI 1958)

1. В этой статье приводятся две теоремы об асимптотическом поведении при  $\lambda \rightarrow +\infty$  спектральных функций дифференциальной системы

$$\begin{aligned} & -\frac{d}{dx} \left( p(x) \frac{d}{dx} y(x) \right) + q(x) y(x) - \lambda \varphi(x) y(x) = 0 \quad (0 \leq x < L \leq \infty), \\ & y(0) = n, \quad p(x) \frac{d}{dx} y(x) \Big|_{x=0} = m, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $m$  и  $n$  ( $m^2 + n^2 > 0$ ) — вещественные константы;  $\lambda$  — комплексный параметр;  $\varphi(x) \geq 0$ ,  $p(x) > 0$  и  $q(x)$  ( $0 \leq x < L$ ) — вещественные измеримые функции, такие, что при любом  $l \in (0, L)$

$$0 < \int_0^l \varphi(x) dx < \infty, \quad \int_0^l \frac{1}{p(x)} dx < \infty, \quad \int_0^l |q(x)| dx < \infty.$$

Напомним определение спектральных функций системы (1). Пусть  $u(x; \lambda)$  — решение системы (1). Обозначим через  $M(x)$  функцию, определенную равенством

$$M(x) = \int_0^x \varphi(s) ds.$$

Как известно, неубывающая функция  $\tau(\lambda) = \tau(\lambda - 0)$  ( $-\infty < \lambda < \infty$ ,  $\tau(0) = 0$ ) называется спектральной функцией системы (1), если для всякой  $m$ -измеримой функции  $f(x)$  ( $0 \leq x < L$ ), имеющей  $M$ -суммируемый квадрат на  $[0, L]$  и обращающейся тождественно в нуль в некоторой левой окрестности точки  $x = L$ , имеет место равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| \int_0^L f(x) u(x; \lambda) dM(x) \right|^2 d\tau(\lambda) = \int_0^L |f(x)|^2 dM(x) \quad (< \infty).$$

2. Неубывающую функцию  $\omega(\lambda)$  будем относить к классу  $(K_v)$ , если она определена при  $1 \leq \lambda < \infty$  (или на более широком множестве),  $\omega(\lambda) \rightarrow \infty$  или  $\lambda \rightarrow +\infty$  и найдутся такое число  $\gamma < v$  и достаточно большое число  $N > 1$ , что при  $\eta > \lambda > N$

$$\frac{\omega(\eta)}{\omega(\lambda)} < \left( \frac{\eta}{\lambda} \right)^\gamma.$$

Неубывающую функцию  $\theta(\lambda)$ , определенную при  $1 \leq \lambda < \infty$ , будем от-

носить к классу  $(\bar{K}_v)$ , если найдется такая функция  $\omega(\lambda) \in (K_v)$ , что

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\theta(\lambda)}{\omega(\lambda)} = 1.$$

Очевидно, что при любом положительном  $v$   $(K_v) \subset (\bar{K}_v)$  и при  $\mu > v$   $(K_\mu) \supset (K_v)$ ,  $(\bar{K}_\mu) \supset (\bar{K}_v)$ .

Кроме дифференциальной системы (1) рассмотрим еще одну дифференциальную систему

$$-\frac{d}{dx} \left( p_0(x) \frac{d}{dx} y(x) \right) + q_0(x) y(x) - \lambda \rho_0(x) y(x) = 0 \quad (0 \leq x < L_0 \leq \infty),$$

$$y(0) = n_0, \quad p_0(x) \frac{d}{dx} y(x) \Big|_{x=0} = m_0 \quad (2)$$

того же типа, что и система (1).

Теорема 1. Если  $n = n_0 \neq 0$ ,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{p(x)}{p_0(x)} = 1, \quad \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\rho(x)}{\rho_0(x)} = 1 \quad (3)$$

и хотя бы одна спектральная функция  $\tau_0(\lambda)$  системы (2) принадлежит классу  $(\bar{K}_1)$ , то для любой спектральной функции  $\tau(\lambda)$  системы (1) (и, следовательно, системы (2)) имеет место равенство

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\tau(\lambda)}{\tau_0(\lambda)} = 1.$$

Приведем пример. Если  $L_0 = \infty$ ,  $m_0 = 0$ ,  $n_0 = n \neq 0$ ,  $\rho_0(x) = Sx^\beta$ ,  $p_0(x) = Rx^\alpha$ ,  $q_0(x) = 0$  ( $0 \leq x < L_0$ ), где  $S > 0$ ,  $R > 0$ ,  $\beta > -1$  и  $\alpha < 1$ , то дифференциальная система (2) имеет единственную спектральную функцию  $\tau_0(\lambda)$ , причем  $\tau_0(\lambda) = 0$  при  $\lambda < 0$ , а при  $\lambda \geq 0$

$$\tau_0(\lambda) = n^{-2} S^{-\frac{1-\alpha}{\beta-\alpha+2}} R^{-\frac{\beta+1}{\beta-\alpha+2}} (1-\alpha)^{-\frac{\alpha+\beta}{\beta-\alpha+2}} T \left( \frac{\beta+\alpha}{1-\alpha} \right) \lambda^{\frac{\beta+1}{\beta-\alpha+2}},$$

где

$$T(\zeta) = (\zeta+2)^{-\frac{2(\zeta+1)}{\zeta+2}} (\zeta+1) \Gamma^{-2} \left( \frac{2\zeta+3}{\zeta+2} \right), \quad (4)$$

$\Gamma(z)$  — гамма-функция Эйлера.

Так как  $\frac{\beta+1}{\beta-\alpha+2} < 1$ , то в этом случае функция  $\tau_0(\lambda)$  принадлежит классу  $(K_1)$  и, следовательно, классу  $(\bar{K}_1)$ . Таким образом, при указанном здесь выборе функций  $\rho_0(x)$ ,  $p_0(x)$  и  $q_0(x)$  и числа  $n_0$  система (2) удовлетворяет условию теоремы. Поэтому, если  $n = 0$ , а

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \rho(x) x^{-\beta} = S, \quad \lim_{x \rightarrow 0} \rho(x) x^{-\alpha} = R \quad (\alpha < 1; \beta > -1), \quad (5)$$

то для любой спектральной функции системы (1) имеет место при  $\lambda \rightarrow +\infty$  асимптотическое равенство

$$\tau(\lambda) = n^{-2} S^{-\frac{1-\alpha}{\beta-\alpha+2}} R^{-\frac{\beta+1}{\beta-\alpha+2}} (1-\alpha)^{-\frac{\alpha+\beta}{\beta-\alpha+2}} T \left( \frac{\beta+\alpha}{1-\alpha} \right) \lambda^{\frac{\beta+1}{\beta-\alpha+2}} + O \left( \lambda^{\frac{\beta+1}{\beta-\alpha+2}} \right),$$

где  $T(\zeta)$  определено равенством (4).

Положив, в частности,  $\alpha = \beta = 0$  и  $R = S = 1$ , получим, что когда  $n = 1$  и

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \rho(x) = 1, \quad \lim_{x \rightarrow 0} \rho(x) = 1,$$

для любой спектральной функции  $\tau(\lambda)$  системы (1) при  $\lambda \rightarrow +\infty$  имеет место асимптотическое равенство

$$\tau(\lambda) = \frac{2}{\pi} V \bar{\lambda} + O(V \bar{\lambda}).$$

В случае, когда  $\rho(x) \equiv 1$  и  $\rho(x) \equiv 1$  ( $0 \leq x < \infty$ ), последнее равенство было впервые получено В. А. Марченко (6) и впоследствии неоднократно уточнялось (5, 7).

Для того случая, когда  $n = 0$ , имеет место следующее предложение.

Теорема 2. Пусть  $n = n_0 = 0$ ,  $m = m_0 \neq 0$ , выполняются условия (3) и хотя бы одна спектральная функция  $\tau_0(\lambda)$  системы (2) принадлежит классу  $(K_2)$  и, кроме того, функция  $\sigma_0(\lambda)$ , связанная с  $\tau_0(\lambda)$  равенством

$$\sigma_0(\lambda) = \int_1^\lambda \frac{d\tau(\xi)}{\xi} \quad (\lambda > 1),$$

принадлежит классу  $(\bar{K}_1)$ , а

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda \tau_0^{-1}(\lambda) \sigma(\lambda) < \infty.$$

Тогда для всякой спектральной функции  $\tau(\lambda)$  системы (1) (и, следовательно, системы (2)) имеет место равенство

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \tau(\lambda) / \tau_0(\lambda) = 1.$$

В том случае, когда  $L_0 = \infty$ ,  $m_0 = m \neq 0$ ,  $n_0 = 0$ ,  $\rho_0(x) = Sx^\beta$ ,  $p_0(x) = Rx^\alpha$  и  $q_0(x) = 0$  ( $0 \leq x < L$ ), где  $S > 0$ ,  $R > 0$ ,  $\beta > -1$  и  $\alpha < 1$ , дифференциальная система (2) имеет единственную спектральную функцию  $\tau_0(\lambda)$ :

$$\tau_0(\lambda) = \left[ SR^{\frac{\beta+1}{1-\alpha}} (1-\alpha)^{\frac{\alpha+\beta}{1-\alpha}} \right]^{\frac{1-\alpha}{\beta-\alpha+2}} T_1 \left( \frac{\alpha+\beta}{1-\alpha} \right) \lambda^{\frac{\beta-2\alpha+3}{\beta-\alpha+2}} \quad (\lambda > 0),$$

где

$$T_1(\zeta) = (\zeta + 2)^{-\frac{2}{\zeta+2}} (\zeta + 3)^{-1} \Gamma^{-2} \left( \frac{\zeta + 3}{\zeta + 2} \right).$$

Легко видеть, что в этом случае  $\tau_0(\lambda)$  удовлетворяет условию теоремы 2. Поэтому, если  $n = 0$  и выполняются условия (5), то для любой спектральной функции  $\tau(\lambda)$  системы (1) имеет место при  $\lambda \rightarrow +\infty$  асимптотическое равенство

$$\tau(\lambda) = \left[ SR^{\frac{\beta+1}{1-\alpha}} (1-\alpha)^{\frac{\alpha+\beta}{1-\alpha}} \right]^{\frac{1-\alpha}{\beta-\alpha+2}} T_1 \left( \frac{\alpha+\beta}{1-\alpha} \right) \lambda^{\frac{\beta-2\alpha+3}{\beta-\alpha+2}} + o \left( \lambda^{\frac{\beta-2\alpha+3}{\beta-\alpha+2}} \right).$$

3. Теоремы 1 и 2 обобщаются и на тот случай, когда  $\rho(x)$ ,  $\frac{1}{\rho(x)}$ ,  $q(x)$ ,  $\rho_0(x)$ ,  $\frac{1}{\rho_0(x)}$  и  $q_0(x)$  суть обобщенные производные функций  $M(x)$ ,  $N(x)$ ,  $Q(x)$ ,  $M_0(x)$ ,  $N_0(x)$  и  $Q_0(x)$  соответственно, где функция  $M_0(x)$  ( $M(0) = 0$ ) является неубывающей на  $[0, L_0]$ ;  $N_0(x)$  ( $N(0) = 0$ ) — непрерывной и монотонно возрастающей на  $[0, L_0]$ ;  $Q_0(x)$  — вещественной и

имеющей ограниченное изменение на каждом отрезке  $[0, l]$ , где  $0 < l < L_0$ , а функции  $M(x)$ ,  $N(x)$  и  $Q(x)$  удовлетворяют аналогичным условиям на  $[0, L]$ . При этом нужно дополнительно положить, что  $M(x) > M(+0) = M(0)$  и  $M_0(x) > M_0(+0) = M(0)$  при  $x > 0$ , и условия (3) заменить условиями

$$\lim_{x,s \rightarrow 0} \frac{M(x) - M(s)}{M_0(x) - M_0(s)} = 1, \quad \lim_{x,s \rightarrow 0} \frac{N(x) - N(s)}{N_0(x) - N_0(s)} = 1. \quad (6)$$

В таком виде теоремы 1 и 2 являются обобщениями доказанных ранее автором предложений (см. <sup>(1)</sup>), теоремы 3 и 4). В этом легко убедиться, если применить в таком обобщенном виде теоремы 1 и 2 к случаю, когда  $M_0(x) = (\beta + 1)^{-1} x^{\beta+1}$  и  $N_0(x) = x$ .

Теоремы 1 и 2 допускают и дальнейшее обобщение. Так, если условия (6) не выполняются, но на достаточно малом отрезке  $[0, b]$  найдется монотонная непрерывная функция  $x(t)$  такая, что

$$\lim_{t,r \rightarrow 0} \frac{M(x(t)) - M(x(r))}{M_0(t) - M_0(r)} = 1, \quad \lim_{t,r \rightarrow 0} \frac{N(x(t)) - N(x(r))}{N_0(t) - N_0(r)} = 1,$$

то при сохранении всех прочих условий имеют место утверждения теорем 1 и 2.

При доказательстве предложений, помещенных в настоящей статье, были использованы работы М. Г. Крейна <sup>(2,3)</sup>, в которых приводится описание множества спектральных функций дифференциальных систем второго порядка, и одна общая тауберова теорема Б. И. Коренблюма <sup>(4)</sup>.

Измайльский государственный  
педагогический институт

Поступило  
5 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. С. К а ц, ДАН, 106, № 2, 183 (1956). <sup>2</sup> М. Г. К р е й н, ДАН, 87, № 6, 881 (1952). <sup>3</sup> М. Г. К р е й н, ДАН, 89, № 1, 5 (1958). <sup>4</sup> Б. И. К о р е н б л ю м, ДАН, 88, № 5, 745 (1953). <sup>5</sup> Б. М. Л е в и т а н, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, № 1, 33 (1955). <sup>6</sup> В. А. М а р ч е н к о, Тр. Московск. матем. общ., 1, 327 (1952). <sup>7</sup> В. А. М а р ч е н к о, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, № 6, 381 (1955).

М. А. КРАСНОСЕЛЬСКИЙ и Е. И. ПУСТЫЛЬНИК  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРОБНЫХ СТЕПЕНЕЙ ОПЕРАТОРОВ  
ПРИ ИЗУЧЕНИИ РЯДОВ ФУРЬЕ  
ПО СОБСТВЕННЫМ ФУНКЦИЯМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ  
ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 VI 1958)

В последние годы усилился интерес к исследованию рядов Фурье по собственным функциям оператора Лапласа и других дифференциальных операторов (см., например, <sup>(1-3)</sup> и имеющуюся там библиографию). Изучались вопросы об условиях разложимости в равномерно сходящиеся ряды, о быстроте сходимости этих рядов, о применимости метода Фурье к решению краевых задач, о почленном дифференцировании рядов и т. д.

К совершенно простым и прозрачным, как нам кажется, ответам на ряд перечисленных вопросов приводят соображения, использующие отрицательные дробные степени дифференциальных операторов. Все трудности оказываются сведенными к выяснению того, из каких в какие функциональные пространства действуют отрицательные степени операторов, а это для конкретных дифференциальных операторов по существу известно. Отметим, что в близкой ситуации дробные степени операторов были использованы в теории нелинейных интегральных уравнений <sup>(4)</sup>, в теории параболических уравнений <sup>(5)</sup>.

1. Пусть  $T$  — положительно-определенный самосопряженный оператор в гильбертовом пространстве  $H$ , имеющий вполне непрерывный обратный. Собственные значения и функции оператора  $T$  обозначим через  $\lambda_i$  и  $u_i$ :  $Tu_i = \lambda_i u_i$ ; через  $\Omega_\alpha$  — области определения операторов  $T^\alpha$  ( $\alpha > 0$ ).

Теорема 1. Пусть оператор  $T^{-\beta}$  действует из  $H$  в некоторое пространство  $E \subset H$  и является непрерывным оператором. Пусть  $f \in \Omega_{\beta+\gamma}$  ( $\gamma \geq 0$ ). Тогда ряд Фурье

$$(f, u_1) u_1 + (f, u_2) u_2 + \dots + (f, u_n) u_n + \dots \quad (1)$$

сходится к  $f$  по норме пространства  $E$ , причем быстрота сходимости характеризуется оценкой

$$\left\| f - \sum_{i=1}^n (f, u_i) u_i \right\|_E = o(a_n^{-\gamma}),$$

где  $a_n$  — наименьшее из чисел  $\lambda_{n+1}, \lambda_{n+2}, \dots$

Утверждение теоремы почти очевидно. Так как  $f \in \Omega_{\beta+\gamma}$ , то  $f = T^{-\beta-\gamma} g$ , где  $g \in H$ . Поэтому

$$\left\| f - \sum_{i=1}^n (f, u_i) u_i \right\|_E \leq \|T^{-\beta}\|_{H \rightarrow E} a_n^{-\gamma} \left[ \sum_{i=n+1}^{\infty} (g, u_i)^2 \right]^{1/2}.$$

Ряды (1) сходятся к  $f$  при любой перестановке членов; поэтому в случае, когда  $E$  — пространство  $C$  непрерывных функций, ряд (1) сходится к  $f$  не только равномерно, но и абсолютно. Заметим, что  $a_n = \lambda_n + 1$ , если  $\lambda_i$  занумерованы в естественном порядке возрастания.

2. Наиболее сильные следствия об абсолютнои и равномерной сходимости рядов Фурье по ортонормированным собственным функциям  $u_i$  конкретных операторов  $T$  можно получить, если знать, какие наименьшие отрицательные степени оператора  $T$  действуют из  $L^2$  в  $C$ . Вопрос об отрицательных степенях операторов, действующих из  $L^2$  в  $C$ , просто решается на базе теорем С. Л. Соболева (6) об операторах типа потенциала, если известны особенности функции Грина оператора  $T$ . Для случая дробных степеней во многих случаях ответ дает теорема, в основной своей части вытекающая из теорем об операторах типа потенциала и некоторых теорем о расщеплении операторов (4).

Теорема 2. Пусть симметрическое положительно-определенное ядро  $K(P, Q)$  ( $P, Q \in G$ ,  $G$  — замкнутая ограниченная область пространства  $N$  измерений) удовлетворяет неравенству  $|K(P, Q)| \leq M r^{-\lambda}$  ( $P, Q \in G$ ), где  $1/2 N < \lambda < N$ . Пусть

$$A\varphi(P) = \int_G K(P, Q) \varphi(Q) dQ.$$

Пусть  $\alpha_0 = N/2(N-\lambda)$ . Тогда при  $\alpha > \alpha_0$  оператор  $A^\alpha$  действует из  $L^2$  в пространство ограниченных функций и вполне непрерывен (если собственные функции ядра непрерывны, то  $A^\alpha$  при  $\alpha > \alpha_0$  действует из  $L^2$  в  $C$  и вполне непрерывен). Оператор  $A^{\alpha_0}$  действует из  $L^2$  в любое  $L^p$  и вполне непрерывен. При  $\alpha < \alpha_0$  оператор  $A^\alpha$  действует из  $L^2$  в каждое  $L^p$ , где  $p < \frac{2N}{N-2\alpha(N-\lambda)}$  и вполне непрерывен.

По-видимому, теорема 2 верна и при  $\lambda > 1/2 N$ . Для ряда конкретных случаев это может быть показано совсем просто, если объединить результаты В. А. Ильина о дробных степенях оператора Лапласа с замечательными неравенствами Гайнца о дробных степенях операторов (11).

Отметим, что некоторые теоремы В. А. Ильина об отрицательных дробных степенях оператора Лапласа являются, в свою очередь, следствиями теоремы 2.

Если известны особенности функции Грина оператора  $T$ , то вопрос об условиях равномерной и абсолютнои сходимости рядов Фурье решается объединением теорем 1 и 2. Условия разложимости при этом формулируются в терминах принадлежности  $f$  области определения некоторой степени оператора  $T$ . Чтобы получить из изложенных соображений теоремы О. А. Ладыженской (1) и некоторые более сильные теоремы В. А. Ильина, достаточно учесть, что область определения корня квадратного из оператора Лапласа совпадает с  $W_2^1$  в случае второй и третьей краевых задач и с множеством тех функций из  $W_2^1$ , которые удовлетворяют краевому условию в случае первой краевой задачи.

3. Теорема 3. Пусть самосопряженный положительно-определенный в  $L^2$  оператор  $A$  действует из  $L^2$  в  $C$  и непрерывен. Тогда оператор  $A^\alpha$ ,  $0 < \alpha < 1$ , действует из  $L^2$  в  $L^p$ , где  $p \leq \frac{2}{1-\alpha}$ . Если при этом оператор  $A$  вполне непрерывен, то и  $A^\alpha$  как оператор, действующий из  $L^2$  в  $L^p$ , вполне непрерывен.

Пусть  $A$  действует из  $L^2$  в  $L_{p_0}^p$ , где  $p_0 > 2$ , и непрерывен. Тогда оператор  $A^\alpha$ ,  $0 < \alpha < 1$ , действует из  $L^2$  в  $L^p$ , где  $p \leq p_1$  и  $p_1 = \frac{2p_0}{(1-\alpha)p_0 + 2\alpha}$ , причем  $\|A^\alpha\|_{L^2 \rightarrow L^p} \leq (\|A\|_{L^2 \rightarrow L_{p_0}^p})^\alpha$ . Если при этом оп-

ратор  $A$  вполне непрерывен, то вполне непрерывны и операторы  $A^\alpha$ , действующие из  $L^2$  в  $L^p$ .

Относящаяся к абстрактным операторам теорема 3 является усилением результатов, полученных ранее одним из авторов <sup>(4)</sup>. Относительно простое доказательство теоремы 3 получено на базе известной теоремы М. Рисса о логарифмической выпуклости нормы операторов, действующих в пространствах  $L^p$ , и некоторых оценок из <sup>(7)</sup>. Упомянутая теорема Рисса позволяет из теоремы 3 сделать вывод о том, куда действуют продолженные по непрерывности операторы  $A^\alpha$  на некоторые пространства  $L^q$ , где  $q < 2$ .

4. Задача о почленном дифференцировании рядов Фурье также решается просто (без оценок для производных функций Грина), если использовать понятие подчиненности одного оператора дробной степени второго. Вопрос об условиях подчиненности, как было выяснено С. Г. Крейном, П. Е. Соболевским и одним из авторов, играет важную роль в теории линейных и нелинейных параболических уравнений.

Через  $D^m$  ниже обозначаются операторы дифференцирования  $m$ -го порядка (в смысле С. Л. Соболева).

Теорема 4. Пусть некоторый оператор  $D^k$  подчинен оператору  $T^\beta$  в том смысле, что

$$\|D^k T^{-\beta} \varphi\|_E \leq b \|\varphi\|_H \quad (\varphi \in H). \quad (2)$$

Пусть  $f \in \Omega_{\beta+\gamma}$ . Тогда к ряду (1) можно почленно применить оператор  $D^k$  (можно почленно продифференцировать ряд  $k$  раз), причем полученный ряд будет сходиться по норме  $E$ ; быстрота сходимости характеризуется неравенством

$$\left\| D^k f - \sum_{i=1}^n (f, u_i) D^k u_i \right\|_E = o(a_n^{-\gamma}).$$

Если  $E$  — пространство  $C$  непрерывных функций, то теорема 4 дает условия равномерной и абсолютной сходимости (во всей замкнутой области!) почленно продифференцированных рядов Фурье.

В силу теоремы вложения С. Л. Соболева для выполнения условия (2), где  $E$  — это  $C$ , достаточно, чтобы выполнялись неравенства  $\|D^{\left[\frac{N+1}{2}\right]+k} T^{-\beta}\|_{L^2} \leq \leq b \|\varphi\|_{L^2}$ . Применительно к дифференциальным операторам  $T$  вопрос об условиях подчиненности вида (2) недавно практически полностью решен В. П. Глушко и С. Г. Крейном <sup>(10)</sup>, которые отправлялись от условий подчиненности абстрактных операторов, установленных ранее С. Г. Крейном и П. Е. Соболевским в <sup>(8)</sup>.

Условия из <sup>(8)</sup> удобно формулировать в следующей форме.

Теорема 5. Пусть  $T$  — самосопряженный положительно-определенный оператор. Чтобы допускающий замыкание оператор  $T_1$  был подчинен всем операторам  $T^\beta$ ,  $\beta > \beta_0 \geq 0$  ( $\|T_1 \varphi\| \leq K(\beta) \|T^\beta \varphi\|$  при  $\varphi \in \Omega_\beta$ ), необходимо и достаточно, чтобы выполнялось неравенство

$$\|T_1 \varphi\|_H \leq K_1(\beta) \|T \varphi\|^\beta \cdot \|\varphi\|^{1-\beta} \quad (\varphi \in \Omega_\beta, \beta > \beta_0). \quad (3)$$

Необходимость условия (3) вытекает из простого неравенства

$$\|T^\beta \varphi\|_H \leq \|T \varphi\|_H^\beta \cdot \|\varphi\|_H^{1-\beta},$$

установленного ранее одним из авторов в связи с задачей о расщеплении линейного оператора <sup>(4)</sup>.

5. Изложенные соображения применимы при обосновании метода Фурье решения параболических и гиперболических уравнений. Рассмотрим, например, задачу

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} + Tx(t) = f(t), \quad x(0) = \varphi_0, \quad x'(0) = \psi_0, \quad (4)$$

где  $T$ , как и выше, положительно-определенный оператор, имеющий вполне непрерывный обратный, действующий в  $H$ . Решение задачи (4) можно записать в виде

$$x(t) = \cos(T^{1/2}t)\varphi_0 + T^{-1/2}\sin(T^{1/2}t)\psi_0 + T^{-1/2}\int_0^t \sin(T^{1/2}t - T^{1/2}\tau)f(\tau)d\tau. \quad (5)$$

Вопрос о сходимости метода Фурье совпадает с вопросом о сходимости обычных разложений в ряд Фурье функций (5). Для исследования этих рядов (и рядов, полученных почленным дифференцированием по пространственным координатам или по  $t$ ) применимы рассуждения, которые привели к теоремам 1 и 4. Если, например, оператор  $T^{-\alpha}$  действует из  $H$  в  $C$ , то для равномерной и абсолютной сходимости метода Фурье достаточно, чтобы значения функции (5) принадлежали  $\Omega_\alpha$ ; это будет выполнено, если  $\varphi_0 \in \Omega_\alpha$ ,  $\psi_0 \in \Omega_{\alpha-1/2}$ ,  $f(t) \in \Omega_{\alpha-1/2}$ . Аналогично формулируются условия сходимости рядов, полученных почленным дифференцированием, и указываются оценки быстроты сходимости. За недостатком места мы не приводим точных формулировок соответствующих теорем.

Описанная схема немедленно приводит к теоремам О. А. Ладыженской и В. А. Ильина о сходимости метода Фурье для гиперболических уравнений с оператором Лапласа. Аналогичные теоремы устанавливаются и для уравнений с другими дифференциальными операторами.

6. Более сложным вопросом, чем абсолютная сходимость ряда Фурье, является вопрос о равномерной условной сходимости. Тонкие теоремы в этом направлении были получены Б. М. Левитаном <sup>(9)</sup> и В. А. Ильиным <sup>(2)</sup>. Получить аналогичные теоремы операторными соображениями пока не удалось. Это можно было бы сделать, если бы были решены две трудные задачи.

Во-первых, нужно знать, какая минимальная степень  $T^{-\alpha}$  оператора  $T$  действует из  $L^p$ , где  $p > 2$ , в пространство  $C$ . Во-вторых, нужно знать, при каких минимальных ограничениях ряд (1) сходится к  $f$  по норме пространства  $L^p$ , где  $p > 2$ . Объединение этих условий даст теоремы о равномерной сходимости ряда Фурье функции  $T^{-\alpha}f$  (сходимость к  $f$  рядов в  $L^p$  при перестановке может нарушиться — отсюда следует, что для ряда Фурье функции  $T^{-\alpha}f$  можно гарантировать лишь условную сходимость!).

Воронежский государственный  
университет

Поступило  
4 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Ладыженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, 1953.
- <sup>2</sup> В. А. Ильин, Усп. матем. наук, **13**, № 1 (79) (1958).
- <sup>3</sup> В. А. Ильин, Изв. АН СССР, сер. матем., **22**, № 1 (1958).
- <sup>4</sup> М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956.
- <sup>5</sup> М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, **112**, № 6 (1957).
- <sup>6</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.
- <sup>7</sup> М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. семинара по функциональн. анализу Воронежск. гос. унив., № 5 (1957).
- <sup>8</sup> С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, **118**, № 2 (1958).
- <sup>9</sup> Б. М. Левитан, ДАН, **90**, № 2 (1953).
- <sup>10</sup> В. П. Глушко, С. Г. Крейн, ДАН, **122**, № 6 (1958).
- <sup>11</sup> Е. Нейпз, Math. Ann., **123**, 415 (1951).

А. И. ПЕРОВ

## О ДВУХТОЧЕЧНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧЕ

(Представлено академиком П. С. Александровым 9 VI 1958)

Исследуется задача о решениях дифференциального уравнения

$$y'' = f(x, y, y'), \quad (1)$$

удовлетворяющих краевым условиям

$$y(a) = y(b) = 0 \quad (a < b). \quad (2)$$

К указанной задаче очевидным образом сводится вопрос о решениях уравнения (1), проходящих через две заданные точки.

Краевая задача (1)–(2) исследовалась еще С. Н. Бернштейном <sup>(1)</sup>, который указал первые условия существования и единственности решения этой задачи. Из дальнейших исследований отметим работы <sup>(2–8)</sup>. В этих работах были даны другие теоремы существования и единственности. Гаммерштейном <sup>(9)</sup> и М. А. Красносельским <sup>(5)</sup> были указаны некоторые условия, при которых задача (1)–(2) имеет неединственное решение.

Ниже предлагаются новые теоремы существования, теоремы единственности и теоремы неединственности. Для некоторых случаев, когда решение неединственное, найдены оценки снизу числа решений и изучены некоторые свойства этих решений.

1. Через  $D$  ниже обозначается область  $a \leq x \leq b, -\infty < y, y' < +\infty$ . Во всей статье предполагается, что  $f(x, y, y')$  непрерывна в  $D$ .

Через  $\alpha_i(x, y, y')$  ( $i = 1, 2$ ) обозначаются непрерывные в  $D$  функции, удовлетворяющие условию Липшица

$$|\alpha_i(x, y_1, y'_1) - \alpha_i(x, y_2, y'_2)| \leq L(|y_1 - y_2| + |y'_1 - y'_2|)$$

и обладающие свойством положительной однородности:

$$\alpha_i(x, ty, ty') \equiv t\alpha_i(x, y, y') \quad (t \geq 0).$$

Теорема 1. Пусть  $f(x, y, y')$  удовлетворяет неравенствам

$$f(x, y, y') \geq \alpha_1(x, y, y') + \beta_1(x) \quad \text{при } y \geq 0,$$

$$f(x, y, y') \leq \alpha_2(x, y, y') + \beta_2(x) \quad \text{при } y \leq 0,$$

где  $\alpha_i(x, y, y')$  определены выше, а  $\beta_i(x)$  суммируемы на  $[a, b]$ .

Пусть уравнение

$$u'' = \alpha_i(x, u, u')$$

при  $i = 1$  обладает положительным на  $[a, b]$  решением, а при  $i = 2$  обладает отрицательным на  $[a, b]$  решением.

Тогда краевая задача (1)–(2) имеет по крайней мере одно решение.

Можно показать, что при специальном выборе функций  $\alpha_i(x, y, y')$  из этой теоремы вытекают утверждения, близкие к полученным в <sup>(3, 5, 7, 8)</sup>.

2. Непрерывную на  $[a, b]$  функцию  $a(x)$  будем называть регулярной, если уравнение

$$y'' = a(x)y \quad (3)$$

не имеет отличных от нулевого решений, удовлетворяющих краевым условиям (2). Будем говорить, что регулярная функция  $a(x)$  имеет индекс  $k$ , если решение уравнения (3), удовлетворяющее начальному условию

$$y(a) = 0, \quad y'(a) = 1, \quad (4)$$

имеет  $k$  нулей на интервале  $(a, b)$ .

Регулярные функции образуют в пространстве непрерывных на  $[a, b]$  функций открытое множество  $G$ , распадающееся на счетное число связных компонент  $G_k$ . Каждая компонента  $G_k$  при этом состоит из всех регулярных функций одного и того же индекса  $k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ). Компонента  $G_0$  выпукла, остальные невыпуклы.

Из классических теорем Штурма вытекает, что компонента  $G_0$  вместе с каждой функцией  $a_0(x)$  содержит все такие функции  $a(x)$ , что

$$a_0(x) \leq a(x) \quad (a \leq x \leq b). \quad (5)$$

Отсюда вытекает, что  $a(x) \in G_0$ , если

$$-\frac{\pi^2}{(b-a)^2} \leq a(x). \quad (6)$$

Компоненты  $G_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) обладают тем свойством, что из неравенств

$$a_k(x) \leq a(x) \leq a_k^*(x) \quad (a \leq x \leq b), \quad (7)$$

где  $a_k(x)$ ,  $a_k^*(x) \in G_k$ , вытекает, что  $a(x) \in G_k$ . Поэтому  $a(x) \in G_k$ , если

$$-\frac{(k+1)^2 \pi^2}{(b-a)^2} \leq a(x) \leq -\frac{k^2 \pi^2}{(b-a)^2}. \quad (8)$$

Подчеркнем, что не каждая функция из  $G_k$  удовлетворяет неравенству (8).

Теорема 2. Пусть  $f(x, y, y')$  удовлетворяет в  $D$  неравенству

$$\operatorname{sign} y \cdot f(x, y, y') \geq a_0(x) |y| + \beta_0(x), \quad (9)$$

где  $a_0(x) \in G_0$ ,  $\beta_0(x)$  суммируема на  $[a, b]$ , или неравенствам

$$a_k(x) |y| + \beta(x) \leq \operatorname{sign} y \cdot f(x, y, y') \leq a_k^*(x) |y| + \beta^*(x), \quad (10)$$

где  $a_k(x)$  и  $a_k^*(x)$  принадлежат одной и той же компоненте  $G_k$ , а  $\beta(x)$ ,  $\beta^*(x)$  суммируемы на  $[a, b]$ .

Тогда краевая задача (1) — (2) имеет по крайней мере одно решение.

Первое утверждение теоремы (когда выполнено условие (9)) вытекает из теоремы 1. Случай, когда выполнено условие (10), требует специального доказательства.

Если  $f(x, y, y') \equiv f(x, y)$ , то условие (9), в котором  $\beta_0(x)$  ограничена, можно записать в более простой форме

$$a_0(x) \leq \frac{f(x, y)}{y} \quad (a_0(x) \in G_0, |y| \geq M_0), \quad (11)$$

а условие (10), в котором  $\beta(x)$ ,  $\beta^*(x)$  ограничены, — в форме

$$a_k(x) \leq \frac{f(x, y)}{y} \leq a_k^*(x) \quad (a_k(x), a_k^*(x) \in G_k; |y| \geq M_0), \quad (12)$$

где  $M_0$  — некоторая постоянная.

В частности, для существования решения краевой задачи

$$y'' = f(x, y), \quad y(a) = y(b) = 0 \quad (13)$$

достаточно, чтобы  $f(x, y)$  удовлетворяла одному из неравенств

$$-\frac{\pi^2}{(b-a)^2} + \varepsilon \leq \frac{f(x, y)}{y} \quad (|y| \geq M_0), \quad (14)$$

$$-\frac{(k+1)^2 \pi^2}{(b-a)^2} + \varepsilon \leq \frac{f(x, y)}{y} \leq -\frac{k^2 \pi^2}{(b-a)^2} - \varepsilon \quad (|y| \geq M_0), \quad (15)$$

где  $\varepsilon$  — некоторое положительное число.

3. Указанные выше условия существования решения краевой задачи (1) — (2) носят, по существу, характер ограничений на поведение  $f(x, y, y')$  лишь «на бесконечности». Это особенно ясно при рассмотрении краевой задачи (13) при условиях (11) или (12). Поэтому в условиях теорем 1 и 2 решение, как правило, не единственное. Приведем условие единственности для краевой задачи

$$y'' = p(x) y'' + f(x, y), \quad y(a) = y(b) = 0. \quad (16)$$

Теорема 3. Пусть  $p(x)$  и  $f(x, y)$  непрерывно дифференцируемы в  $D$  и удовлетворяют одному из неравенств

$$a_0(x) \leq f'_y(x, y) - \frac{1}{2} p'(x) + \frac{1}{4} p^2(x), \quad (17)$$

где  $a_0(x) \in G_0$ , или

$$a_k(x) \leq f'_y(x, y) - \frac{1}{2} p'(x) + \frac{1}{4} p^2(x) \leq a_k^*(x), \quad (18)$$

где  $a_k(x), a_k^*(x) \in G_k$ .

Тогда краевая задача (16) имеет не более одного решения.

Пусть  $p(x) \equiv 0$ . Тогда существование решения краевой задачи (13) в условиях теоремы 3 вытекает из теоремы 2. Таким образом, для существования и единственности решения краевой задачи (13) достаточно, чтобы было выполнено одно из неравенств

$$a_0(x) \leq f'_y(x, y) \quad (a_0(x) \in G_0), \quad (19)$$

$$a_k(x) \leq f'_y(x, y) \leq a_k^*(x) \quad (a_k(x), a_k^*(x) \in G_k). \quad (20)$$

Для случая непрерывной  $f'_y(x, y)$  условие (19) содержит условие теоремы Пикара (10) (см. (1)) существования и единственности решений задачи (13) (Пикар предполагал, что  $f'_y(x, y)$  ограничена и положительна).

4. Допустим теперь, что одно решение задачи (1) — (2) известно. Без ограничения общности можно считать, что известно нулевое решение, т. е.  $f(x, 0, 0) \equiv 0$ . Здесь мы укажем условия существования ненулевых решений задачи (1) — (2).

Будем говорить, что  $f(x, y, y')$  удовлетворяет на бесконечности 0-условию, если она удовлетворяет условиям теоремы 1 (в частности, удовлетворяет условию (9) теоремы 2). Будем говорить, что  $f(x, y, y')$  удовлетворяет на бесконечности  $k$ -условию ( $k = 1, 2, \dots$ ), если выполнено условие (10).

Будем говорить, что  $f(x, y, y')$  удовлетворяет в нуле  $l$ -условию, если  $f(x, 0, 0) \equiv 0$ , если  $f(x, y, y')$  непрерывно дифференцируема по  $y, y'$  в области  $a \leq x \leq b$ ,  $|y| + |y'| < \varepsilon$  и, наконец, если решение уравнения

$$u'' = f'_y(x, 0, 0) u + f'_{y'}(x, 0, 0) u', \quad (21)$$

удовлетворяющее начальному условию  $u(a) = 0$ ,  $u'(a) = 1$ , имеет в интервале  $(a, b)$  ровно  $l$  нулей, причем  $u(b) \neq 0$ .

Теорема 4. Пусть функция  $f(x, y, y')$  удовлетворяет на бесконечности  $k$ -условию, а в нуле удовлетворяет  $l$ -условию. Пусть  $k \neq l$ .

Тогда задача (1) — (2) имеет решения, отличные от нулевого; число ненулевых решений не менее, чем  $2|k - l|$ ; каждому  $j = 1, \dots, |k - l|$  соответствует по крайней мере два решения, имеющих в интервале  $(a, b)$  точно  $m = j$  нулей, где  $m = \max\{k, l\}$ .

Пусть, например, выполнено условие (9). Пусть  $f(x, 0, 0) \equiv f'_y(x, 0, 0) \equiv 0$ ,  $f'_y(x, 0, 0) \equiv \alpha$  ( $\alpha$  — постоянная). Тогда из теоремы 4 вытекает, что при

$$-\frac{(l+1)^2\pi^2}{(b-a)^2} < \alpha < -\frac{l^2\pi^2}{(b-a)^2} \quad (22)$$

краевая задача (1) — (2) имеет не менее, чем  $2l$  различных ненулевых решений. В близких условиях эта задача рассматривалась М. А. Красносельским (5), из результатов которого вытекает лишь, что ненулевые решения существуют, если выполнено условие (22), в котором  $l$  нечетно, причем метод, примененный в (5), не дает оценки числа ненулевых решений.

Автор пользуется случаем выразить сердечную благодарность М. А. Красносельскому за советы и помощь, оказанную при написании заметки.

Воронежский государственный  
университет

Поступило  
10 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Н. Бернштейн, Усп. матем. наук, 8, 32 (1941). <sup>2</sup> G. D. Birkhoff, D. C. Kellogg, Trans. Am. Math. Soc., 23, 96 (1922). <sup>3</sup> L. Tonelli, Ann. Sc. Norm. Super. Pisa, (2), 8, 75 (1939). <sup>4</sup> Дж. Сансоне, Обыкновенные дифференциальные уравнения, 2, ИЛ, 1954. <sup>5</sup> М. А. Красносельский, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, 241 (1956). <sup>6</sup> З. Ф. Сурикова, О краевой задаче обыкновенных дифференциальных уравнений, Диссертация, М., 1954. <sup>7</sup> Чан Чан Хун, ДАН, 113, № 6, 1227 (1957). <sup>8</sup> Н. Ерхесег, Math. Zs., 61, № 4 (1955). <sup>9</sup> А. Наммерстайн, Jahresber. d. deutsch. Math. Ver., 39, 59 (1930). <sup>10</sup> E. Picard, J. math. pure et appl., (4), 217 (1893).

А. Я. ПОВЗНЕР и И. В. СУХАРЕВСКИЙ

О РАЗРЫВАХ ФУНКЦИИ ГРИНА СМЕШАННОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ  
ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ И О НЕКОТОРЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ  
ЗАДАЧАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 VI 1958)

Рассмотрим следующую смешанную задачу. В двухмерной области  $D$ , ограниченной простым бесконечно дифференцируемым контуром  $S$  (замкнутым или же уходящим на бесконечность), требуется найти решение уравнения

$$\Delta u = u_{tt},$$

удовлетворяющее условиям \*

$$u(0, x) = 0; \quad u_t(0, x) = f(x); \quad u|_S = 0.$$

Решение этой задачи может быть представлено в виде

$$u(t, x) = u_0(t, x) + \int_D w(t, x, y) f(y) d\omega_y,$$

где  $u_0(t, x)$  — решение задачи Коши во всем пространстве при тех же начальных условиях ( $f(x)$  продолжена нулем вне  $D$ ). Нас будут интересовать точки  $t = t_k(x, y)$  разрывов функции  $w$  и ее производных по  $t$  и величины соответствующих скачков.

Если ввести функцию Грина

$$v(x, a, k) = \frac{1}{2\pi} H_0^{(1)}(k|x - a|) + \gamma(x, a, k)$$

задачи Дирихле для уравнения

$$\Delta v + k^2 v = 0$$

в области  $D$ , то легко установить, что

$$\gamma(x, a, k) = \int_0^{+\infty} e^{ikt} w(t, x, a) dt.$$

Это указывает на тесную формальную связь нашей задачи с основной задачей теории дифракции для коротких волн — задачей о нахождении асимптотики функции  $\gamma(x, a, k)$  для больших  $k$ : интегрирование по частям в интеграле, представляющем  $\gamma$ , выражает искомую асимптотику через раз-

\*  $x, y$  — радиусы-векторы точек в  $\bar{D}$ ;  $a$  — фиксированная в дальнейшем точка  $D$ . Если  $s \in S$ , то  $\xi$  — дуговая координата точки  $s = s(\xi)$ .

ры вы функции  $w$ . Если искать функцию  $\gamma$  в виде потенциала двойного слоя

$$\gamma(x, a, k) = \frac{1}{2\pi} \int_S g(s, k) \frac{\partial}{\partial n_s} H_0^{(1)}(k|x - s|) d\xi, \quad (1)$$

то получим для  $g(s, k)$  интегральное уравнение

$$g(x, k) - \int_S h(x, s, k) g(s, k) ds = h_0(x, a, k) \quad (x \in S), \quad (2)$$

где

$$h_0(x, a, k) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{ikt} \sigma(t - |x - a|)}{\sqrt{t^2 - |x - a|^2}} dt;$$

$$h(x, s, k) = \frac{ik}{\pi} \frac{\partial}{\partial n_s} \ln |x - s| \cdot \int_0^\infty \frac{e^{ikt} t \sigma(t - |x - s|)}{\sqrt{t^2 - |x - s|^2}} dt$$

( $\sigma(t) = 1$  при  $t > 0$ ;  $\sigma(t) = 0$  при  $t < 0$ ;  $n_s$  — орт внешней нормали,  $\operatorname{Im} k > 0$ ).

Положим

$$g_0(x, k) = h_0(x, a, k),$$

$$g_{\mu+1}(x, k) = \int_S h(x, s, k) g_\mu(s, k) ds \quad (\mu = 0, 1, 2, \dots),$$

$$\sum_{\mu=0}^n g_\mu(x, k) = g_n^{(1)}(x, k).$$

Представим  $g$  в виде

$$g(x, k) = g_n^{(1)}(x, k) + g_n^{(2)}(x, k).$$

Тогда  $g_n^{(2)}$  удовлетворяет уравнению

$$g_n^{(2)}(x, k) - \int_S h(x, s, k) g_n^{(2)}(s, k) ds = g_{n+1}(x, k), \quad (2')$$

а функция

$$\gamma(x, a, k) = \gamma_n^{(1)}(x, a, k) + \gamma_n^{(2)}(x, a, k),$$

где  $\gamma_n^{(j)}$  — потенциал типа (1) с плотностью  $g_n^{(j)}$ . Далее, представляя  $\gamma_n^{(j)}$  в виде

$$\gamma_n^{(j)} = \int_0^\infty e^{ikt} w_n^{(j)}(t, x, a) dt,$$

получаем:

$$w(t, x, a) = w_n^{(1)}(t, x, a) + w_n^{(2)}(t, x, a).$$

Основной результат настоящей заметки составляет следующая теорема:  
**Теорема 1.** Если точка  $a$  такова, что из нее нельзя провести  
 чи одной касательной к  $S$ \* (контур  $S$  полностью «освещен» из точки  $a$ ),  
 то при любых заданных  $T > 0$  и натуральном  $l$  найдется такое  $n$ , что

\* Этим свойством обладают, например, все внутренние точки выпуклых областей.

$w_n^{(2)}(t, x, a)$  будет непрерывна вместе со всеми смешанными производными по  $t$  и координатам вектора  $x$  до порядка  $l$  включительно в области  $(0 \leq t \leq T; x \in \bar{D})$  и

$$\frac{\partial^p w_n^{(2)}(0, x, a)}{\partial t^p} = 0 \quad (p = 0, 1, 2, \dots, l).$$

Учитывая, что  $w_n^{(1)}$  вычисляется непосредственно по  $g_n^{(1)}$ , мы тем самым получаем эффективный метод нахождения разрывов функции  $w$ .

Представим  $g_{n+1}(s, k)$  в виде

$$g_{n+1}(s, k) = \int_0^\infty e^{ikt} w_{n+1}(t, s, a) dt \quad (s \in S).$$

Предположим, что при достаточно большом  $n$  функция  $w_{n+1}(t, s, a)$  имеет в заданном интервале  $[0; T]$  как угодно большое число смешанных производных по  $t$  и  $\xi$ , равных нулю при  $t = 0$ . Так как функция  $w_n^{(2)}$  есть решение смешанной задачи

$$\Delta u = u_{tt}; \quad u(0, x) = u_t(0, x) = 0; \quad u(t, s) = w_{n+1}(t, s, a) \quad (s \in S),$$

то, в силу известной теоремы существования, функция  $w_n^{(2)}(t, x, a)$  при достаточно большом  $n$  обладает свойствами, указанными в теореме 1. В данной работе, собственно, и доказывается, что вышеуказанное предположение относительно  $w_{n+1}$  действительно имеет место.

Из явного представления функции  $w_n^{(1)}$ , в частности, вытекает:

**Теорема 2.** *Разрывы функции  $w(t, x, a)$  и ее производных по  $x$  находятся в точке  $t = |x - a|$  и в точках  $t = |x - \bar{s}_1| + |\bar{s}_1 - \bar{s}_2| + \dots + |\bar{s}_m - a|$  ( $m = 1, 2, \dots$ ), где  $\bar{s}_i$  — все точки контура  $S$ , обладающие тем свойством, что смежные стороны полигонов с концами  $x$  и  $a$  и с вершинами в  $\bar{s}_1, \dots, \bar{s}_m$  составляют равные углы с нормалью к  $S$  в общей вершине\*.*

Доказательство теоремы 1 основано на ряде вспомогательных предложений, из которых основные приведены ниже.

Обозначим через  $\alpha = \alpha(a, T)$  нижнюю грань длин звеньев экстремальных полигонов, имеющих один конец на  $S$  и периметр, не превосходящий  $T$ . Можно показать, что  $\alpha > 0$  \*\*. Введем функции  $u_1^{(m)}(s_1, s_2, \varepsilon)$ ,  $u_2^{(m)}(s_1, s_2, \delta)$ ,  $u_3^{(m)}(s_1, s_2, \delta, \varepsilon)$  ( $s_i = s(\xi_i)$ ), имеющие непрерывные смешанные производные по  $\xi_1, \xi_2$  до  $m$ -го порядка включительно и определенные так, что  $u_1^{(m)} = 0$  при  $|s_1 - s_2| \geq \varepsilon$ ,  $u_1^{(m)} = 1$  при  $|s_1 - s_2| \leq \varepsilon/2$  и положительна в остальных точках;  $u_2^{(m)} = 0$  при  $|s_1 - s_2| \leq \alpha - \delta$ ;  $u_2^{(m)} = 1$  при  $|s_1 - s_2| \geq \alpha - \delta/2$  и положительна в остальных точках ( $\varepsilon < \alpha/2 - \delta$ );  $u_3^{(m)} = 1 - u_1^{(m)} - u_2^{(m)}$ . Введем итерированные ядра

$$h^p(s, a, k) = \int_S \dots \int_S h(s, s_p, k) \dots h(s_2, s_1, k) h_0(s_1, a, k) ds_1 \dots ds_p$$

и представим их в виде

$$h^{(p)} = \sum_{j_0, \dots, j_1=1}^3 h_{j_p \dots j_1}^{(p)},$$

\* Такие полигоны мы называем в дальнейшем экстремальными.

\*\* Доказательством этого предложения мы обязаны А. В. Погорелову.

где

$$\begin{aligned} h_{j_p \dots j_1}^{(p)}(s, a, k) &= \int_S \dots \int_S h(s, s_p, k) u_{j_p}^{(m)}\left(s, s_p, \delta, \frac{\varepsilon}{2^p}\right) \times \\ &\times h(s_p, s_{p-1}, k) u_{j_{p-1}}^{(m)}\left(s_p, s_{p-1}, \delta, \frac{\varepsilon}{2^{p-1}}\right) \dots h_0(s_1, a, k) ds_1, \dots, ds_p = \\ &= \int_0^\infty e^{ikt} \tilde{h}_{j_p \dots j_1}^{(p)}(t, s) dt. \end{aligned}$$

Теорема 3. Для каждого заданных  $l$  и  $n$  найдется такое  $M$ , что при  $m \geq M$  функции  $\sum \tilde{h}_{j_{n+1} \dots j_1}^{(n+1)}(t, s)$ , где суммирование проводится по всем комбинациям  $j_{n+1}, \dots, j_1$ , содержащим хотя один индекс  $j$ , равный 3, имеют смешанные производные по  $t$  и  $\xi$  ( $0 \leq t \leq T; s \in S$ ) до  $l$ -го порядка включительно, равные нулю при  $t = 0$ .

Теорема 4. Для любого наперед заданного  $l$  можно указать такие  $n$  и  $M(n)$ , что если  $m \geq M(n)$ , то функции  $\tilde{h}_{j_{n+1} \dots j_1}^{(n+1)}(t, s)$ , у которых ни один из индексов не равен 3, имеют смешанные производные по  $t$  и  $\xi$  ( $0 \leq t \leq T; s \in S$ ) до  $l$ -го порядка включительно, равные нулю при  $t = 0$ .

Теоремы, аналогичные теоремам 1 и 2, могут быть доказаны тем же методом в случае пространства любого числа измерений и при краевом условии общего вида  $du/dn + q(s)u = 0$ . Кроме того эти же результаты могут быть распространены и на случай уравнений Максвелла, в том числе и для задач, связанных с дифракцией на бесконечную тонких экранах определенной формы.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
4 VI 1958

Л. Н. ПРОКОПЕНКО

**ЗАДАЧА КОШИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ТИПА С. Л. СОБОЛЕВА**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 7 VI 1958)

В работе (1) С. Л. Соболев исследовал задачу Коши для дифференциальных уравнений в частных производных вида

$$\frac{d^m}{dt^m} Au + \sum_{k=0}^{m-1} B_k t \frac{d^k}{dt^k} u = f(t). \quad (1)$$

Подобными уравнениями занимался ряд авторов (2-4). М. И. Вишник (5) рассмотрел операторное уравнение вида (1) в предположении ограниченности оператора  $A^{-1}$ . В настоящей заметке уравнение (1) рассматривается без последнего ограничения. При этом основное внимание уделяется нахождению тех операторов  $B_k$ , для которых уравнение (1) при данном  $A$  разрешимо.

1<sup>0</sup>. Рассмотрим в гильбертовом пространстве  $\mathcal{H}$  уравнение (1) с начальными условиями

$$\left. \frac{d^k u}{dt^k} \right|_{t=0} = u_k \quad (k = 0, 1, \dots, m-1). \quad (2)$$

Предположим, что выполнены следующие условия:

1) Операторы  $A$  и  $B_k(t)$  замкнутые в гильбертовом пространстве  $\mathcal{H}$  со всюду плотными областями определения;  $B_k(t)$  сильно непрерывно зависят от  $t$ ,  $t \geq 0$ , и при каждом  $t$   $\mathfrak{D}(A) \subseteq \mathfrak{D}(B_k(t))$ .

2) У оператора  $A$  существует обратный  $A^{-1}$  (не обязательно непрерывный), заданный на всюду плотном в  $\mathcal{H}$  множестве  $\mathfrak{D}(A^{-1}) = \mathfrak{R}(A)$ .

3) Операторы  $B_k(t)A^{-1}$  и  $A^{-1}B_k(t)$  определены, по крайней мере, на  $\mathfrak{D}(A^{-1})$  и  $\mathfrak{D}(A)$  соответственно и ограничены, а операторы  $\bar{B}_k(t)A^{-1}$  и  $A^{-1}\bar{B}_k(t)$ , полученные после их замыкания на все  $\mathcal{H}$ , слабо непрерывны по  $t$ .

4) Для всех  $t \geq 0$   $f(t) \in \mathfrak{D}(A^{-1})$  и вектор-функции  $f(t)$  и  $A^{-1}f(t)$  слабо непрерывны по  $t$ .

В этих предположениях можно доказать следующую лемму:

Лемма. Пусть выполнены условия 1)-4) и начальные данные  $u_k$  входят в  $\mathfrak{D}(A)$ ,  $k = 0, 1, \dots, m-1$ . Существует вектор-функция  $u(t)$ ,  $t \geq 0$ , слабо дифференцируемая по  $t$  до  $m$ -го порядка включительно, при каждом  $t \geq 0$  входящая наряду с указанными производными в  $\mathfrak{D}(A)$ , удовлетворяющая уравнению (1) и начальным условиям (2). Это решение единствено и устойчиво в смысле выполнения неравенства

$$\|u(t)\| \leq c(t) \left\{ \sum_{k=0}^{m-1} \|u_k\| + \sup_{0 \leq \tau \leq t} \|A^{-1}f(\tau)\| \right\} \quad (*)$$

с непрерывной  $c(t) > 0$ .

Наметим вкратце доказательство. Обычным приемом уравнение (1) сводится к системе, имеющей вид уравнения (1) при  $m = 1$  с начальным условием  $u(0) = u_0$ , причем для полученного уравнения выполнены условия теоремы. Заменой неизвестной функции  $Au = v$  оно сводится к уравнению

$$\frac{dv}{dt} = \overline{B(t) A^{-1} v} + \overline{f}$$

с начальным условием  $v(0) = Au_0$ . В силу непрерывности оператора  $\overline{B(t) A^{-1}}$  это уравнение имеет решение при любом  $u_0 \in \mathfrak{D}(A)$ , получающееся методом последовательных приближений:

$$v(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} v_n(t), \quad v_n(t) = Au_0 + \int_0^t \overline{B(\tau) A^{-1} v_{n-1}(\tau)} d\tau + \int_0^t \overline{f(\tau)} d\tau. \quad (3)$$

Однако, вообще говоря, это решение не входит в  $\mathfrak{D}(A^{-1})$ , если  $A^{-1}$  — неограниченный оператор, и поэтому из него нельзя получить решение  $u(t)$  уравнения (1). Поэтому в случае неограниченности  $A^{-1}$  оказывается существенной ограниченность оператора  $A^{-1}B$ . Воспользовавшись этим, из (3) получаем

$$A^{-1}v_n(t) = u_0 + \int_0^t \overline{A^{-1}B(\tau)} A^{-1}v_{n-1}(\tau) d\tau + \int_0^t A^{-1}f(\tau) d\tau,$$

т. е.  $A^{-1}v_n$  представляют собой последовательные приближения для уравнения

$$u(t) = u_0 + \int_0^t \overline{A^{-1}B(\tau)} u(\tau) d\tau + \int_0^t A^{-1}f(\tau) d\tau$$

и, следовательно, сходятся к решению  $u(t)$  этого уравнения:  $A^{-1}v_n \rightarrow u$ . Отсюда и из (3), в силу замкнутости  $A^{-1}$ , следует, что  $v \in \mathfrak{D}(A^{-1})$  и  $u(t) = A^{-1}v(t)$  является решением уравнения (1).

2<sup>0</sup>. Пусть  $L[u]$  — дифференциальное выражение второго порядка

$$L[u] = \sum_{\alpha, \beta=1}^n \alpha_{\alpha\beta}(x) \frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + \sum_{\gamma=1}^n a_\gamma(x) \frac{\partial u}{\partial x_\gamma} + a(x)u \quad (4)$$

с комплексными коэффициентами, непрерывно дифференцируемыми во всем  $n$ -мерном пространстве  $E_n$  столько раз, каков порядок соответствующей производной. Через  $L^+$  обозначим дифференциальное выражение, формально сопряженное к  $L$  с переходом к комплексно-сопряженным коэффициентам. По  $L$  и  $L^+$  построим в  $L_2(E_n) = \mathcal{H}$  операторы  $B$  и  $B_0^+$  с  $\mathfrak{D}(B_0) = \mathfrak{D}(B_0^+) = C_0^\infty$  ( $C_0^\infty$  — совокупность бесконечно дифференцируемых функций с компактными носителями). Нетрудно видеть, что  $B_0^+ \subseteq B_0^*$ ,  $B_0 \subseteq B_0^{**}$ , и поэтому операторы  $B_0$  и  $B_0^+$  допускают замыкания  $B$  и  $B^+$ . В частности, через  $A$  обозначим подобный оператор, построенный по  $n$ -мерному оператору Лапласа, взятому со знаком минус.  $A$  представляет собой самосопряженный оператор, для которого нуль является точкой непрерывного спектра, и поэтому  $A^{-1}$  существует, но не является ограниченным.

Посмотрим, при каких условиях на коэффициенты  $L$  для операторов  $A$  и  $B$  будут выполнены условия леммы. Ограниченнность оператора  $BA^{-1}$ , как нетрудно видеть, эквивалентна неравенству  $\|Bu\| \leq c\|Au\|$ , выполненному для  $u \in C_0^\infty$ , а ограниченность оператора  $A^{-1}B$  — аналогичному нера-

венству  $\|B^*u\| \leq c\|Au\|$ . В свою очередь, эти соотношения вытекают из следующих условий, наложенных на коэффициенты  $L$ :

$$A. D^m a_{\alpha\beta} \in S_m, \quad m = 0, 1, 2; \quad D^m a_\gamma \in S_{m+1}, \quad m = 0, 1; \quad a \in S_2$$

( $D^m$  обозначает  $m$ -кратное дифференцирование). Здесь через  $S_m$  обозначен класс локально суммируемых в  $E_n$  функций  $\varphi(x)$ , удовлетворяющих неравенству

$$\int |\varphi(x)u(x)|^2 dx \leq C_\varphi (A^k u, u) \quad (5)$$

для всех  $u \in C_0^\infty$ . Следовательно, при выполнении условий А для коэффициентов дифференциальных выражений, порождающих операторы  $B_k$ , и условия 4) для свободного члена уравнение (1) разрешимо.

Однако, вообще говоря, это решение является обобщенным. Чтобы получить классическое решение, можно прибегнуть к следующему приему: умножим уравнение (1) слева на  $A^p$  и предположим, что для полученного уравнения выполняются условия леммы. При этом дополнительно приходится требовать ограниченность оператора  $A^{p-1}BA^{-p}$ , соответствующего оператору  $BA^{-1}$ , что опять-таки, эквивалентно выполнению неравенства  $\|A^{p-1}Bu\| \leq c\|Au\|$ , а это последнее является следствием из таких условий на коэффициенты  $L$ :

$$A'. D^m a_{\alpha\beta} \in S_m; \quad D^m a_\gamma \in S_{m+1}; \quad D^m a_\gamma \in S_{m+2}; \quad m = 1, 2, \dots, 2(p-1),$$

при выполнении которых (в предположении существования всех указанных производных) решение  $u(t)$  уравнения (1) будет входить при каждом  $t \geq 0$  в  $\mathfrak{D}(A^p) = W_2^{(2p)}(E_n)$  ( $W_2^{(2p)}(E_n)$  — соболевское пространство функций, обладающих в  $E_n$  обобщенными производными до порядка  $2p$ , суммируемыми в квадрате по всему пространству, см. (6)). При  $p > \frac{1}{2}n + 2$ , как следует из теоремы вложения С. Л. Соболева (6),  $u(x, t)$  будет дважды непрерывно дифференцируема по пространственным переменным и  $m$  раз непрерывно дифференцируема по времени и, следовательно, будет классическим решением уравнения (при этом естественно полагать, что начальные данные  $u_k \in \mathfrak{D}(A^p)$  и что свободный член удовлетворяет условию 4) с заменой  $f$  на  $A^{p-1}f$  и  $A$  на  $A^p$ ).

**Замечание.** Аналогичным образом рассматривается уравнение (1) и в случае зависимости коэффициентов  $L$  от  $t$ . При этом дополнительно приходится требовать, во-первых, равномерной непрерывности всех функций, входящих в соотношения А и А'; во-вторых, локальной ограниченности по  $t$  постоянных, входящих в правую часть неравенств (5) для вышеуказанных функций.

**З<sup>0</sup>.** Опишем теперь классы  $S_m$ . Можно доказать следующее предложение:

Если  $\varphi(x)$  — ограниченная измеримая функция,  $\varphi(x) = O(|x|^{-q})$  при  $|x| \rightarrow \infty$ , где  $q > m' = \max \left\{ m, \frac{4m-n}{2} \right\}$ ,  $q \geq 0$  при  $m = 0$ , то  $\varphi \in S_m$ ,  $m = 0, 1, \dots$

При доказательстве этого предложения используются свойства фундаментальных решений полигармонического уравнения. В совокупности с изложенным выше последний факт позволяет сформулировать следующую теорему:

**Теорема.** Пусть коэффициенты дифференциальных выражений  $L_k(t)$  вида (4) дифференцируемы до порядка  $2(p-1)$  включительно (до порядка, равного порядку соответствующей производной при  $p=1$ ), равномерно непрерывны, по  $t$  вместе с указанными производными и удовлетворяют

условиям

$$D^m a_{\alpha, \beta}^{(k)} \leq C(1+|x|)^{-(m+1+\varepsilon_m)}; \quad D^m a_{\alpha}^{(k)} \leq C(1+|x|)^{-(m+1)+\varepsilon_{m+1}};$$
$$|D^m a^{(k)}| \leq C(1+|x|)^{-(m+2)+\varepsilon_{m+2}}.$$

равномерно по  $t$  на всяком конечном интервале. Пусть, кроме того, свободный член удовлетворяет условию 4) с заменой  $f(t)$  на  $A^{p-1}f(t)$  и  $u_k \in \mathfrak{D}(A^p)$ . Существует функция  $u(x, t)$ ,  $m$  раз (слабо) дифференцируемая по  $t$ , входящая вместе с производными в  $\mathfrak{D}(A^p) = W_2^{(2p)}(E_n)$ , удовлетворяющая уравнению (1), начальным условиям (2) и неравенству (\*). При  $p > \frac{1}{2}n + 2$  это решение дважды непрерывно дифференцируемо по  $x$ ,  $m$  раз непрерывно дифференцируемо по  $t$  и является классическим решением уравнения (1).

Замечание. Теорема накладывает на коэффициенты при младших производных более высокие требования по отношению к скорости убывания бесконечности, это тесно связано с неограниченностью  $A^{-1}$ . В частности, постоянные (по  $x$ ) коэффициенты у  $L$  могут быть только при вторых производных.

4°. В заключение добавим, что аналогично можно рассматривать и другие операторы  $A$ : однако при этом серьезные затруднения возникают при описании классов  $S_k$ : для получения нетривиальных характеристик этих классов нужно подробное исследование структуры оператора  $A$ , например, изучение фундаментальных решений в случае их существования. В этом случае можно получить фундаментальное решение для уравнения (1), аналогичное полученному в (1), через которое представляется решение  $u(t)$  задачи (1) — (2). Кроме того, все описанные построения можно проводить в других пространствах, что позволяет расширить запас начальных данных.

В заключение выражаю свою благодарность Ю. М. Березанскому за постановку задачи и руководство работой.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступило  
6 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., 18, № 1 (1954). <sup>2</sup> Р. А. Александриан, ДАН, 73, № 4 (1950). <sup>3</sup> С. А. Гальперин, ДАН, 104, № 6 (1955).  
<sup>4</sup> В. И. Лебедев, ДАН, 114, № 6 (1957). <sup>5</sup> М. И. Вишик, Матем. сборн., 39 (81), 1 (1956). <sup>6</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.

П. Е. СОБОЛЕВСКИЙ

ОБОБЩЕННЫЕ РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ  
ПЕРВОГО ПОРЯДКА В ГИЛЬБЕРТОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 VI 1958)

Рассмотрим задачу

$$x' + A(t)x = f(t, x) \quad (0 \leq t \leq T), \quad (1)$$

$$x(0) = x_0 \quad (2)$$

в гильбертовом пространстве  $H$ , к которой сводятся различные краевые задачи для дифференциальных уравнений в частных производных параболического типа.

В настоящей статье изучаются обобщенные решения задачи (1) — (2). По-видимому, впервые обобщенные решения краевых задач с позиций функционального анализа изучались С. Л. Соболевым, работы которого послужили отправным пунктом для многих исследований.

1. Будем говорить, что  $x(t)$  — обобщенное решение задачи (1) — (2) на  $[0, T]$ , если  $x(t)$  почти при всех  $t$  удовлетворяет уравнению (1),  $x(t) = x_0 + \int_0^t x' dt$  и  $x'$  и  $A(t)x$  принадлежат  $B_2([0, T], H)$  (см. (1)). Это определение обобщенного решения эквивалентно одному из определений, данных О. А. Ладыженской (2).

Рассмотрим линейное уравнение

$$x' + A(t)x = f(t). \quad (3)$$

Теорема 1. Пусть  $A(t) = A_1(t) + A_2(t)$  и положительно-определеные самосопряженные операторы  $A_1(t)$  ( $0 \leq t \leq T$ ) имеют общую область определения  $D$ . Пусть  $B(t, 0) = A_1(t)A_1^{-1}(0)$  как оператор-функция от  $t$  имеет разрывы только первого рода (свойство (а)). Пусть  $D(A_2(t)) \supset D$  и функция  $A_2(t)x$  при любом  $x \in D$  сильно измерима и удовлетворяет неравенству

$$\|A_2(t)x\| \leq \delta \|A_1(t)x\| + C\|x\| \quad (0 \leq \delta < 1, C \geq 0). \quad (4)$$

Тогда при любых  $f(t) \in B_2([0, T], H)$  и  $x_0 \in D(A_1^{1/2}(0))$  существует единственное обобщенное решение  $x(t)$  задачи (3) — (2). Функция  $A_1^{1/2}(0)x(t)$  непрерывна\*.

Доказательство этой теоремы основано на свойствах операторов, образующих острый угол (3). Теорема 1 является усилением одной теоремы из (2),

\* Непрерывность функции  $A_1^{1/2}(0)x(t)$  является необходимым условием существования обобщенного решения задачи (1) — (2), если, например,  $A(t)$  удовлетворяет условиям теоремы 1.

где предполагается, что  $B(t, 0)$  сильно дифференцируем и что в неравенстве (4) постоянная  $\delta < 1/4$ .

2. Ниже будем считать, что  $A(t)$  удовлетворяет условиям теоремы 1 и что  $A_2(t) \equiv 0$ . Обозначим через  $U(t, s)x_0$  решение однородного уравнения, удовлетворяющее начальному условию  $U(s, s)x_0 = x_0$ .

Теорема 2. Для любых  $x \in H$ ,  $\alpha \in [0, 1/2]$ ,  $0 \leq s \leq t \leq T$  справедливы неравенства

$$\|A^\alpha(0)[U(t, s) - I]A^{-1/2}(0)x\| \leq |t - s|^{1/2 - \alpha}K_\alpha\|x\|; \quad (5)$$

$$\left[\int_s^t \|A^{1/2 + \alpha}(0)U(\xi, s)A^{-1/2}(0)x\|^{1/\alpha}d\xi\right]^\alpha \leq K_\alpha\|x\|. \quad (6)$$

Свойства оператора  $U(t, s)$  в предположении сильной непрерывной дифференцируемости  $B(t, 0)$  ранее другими методами изучались в работах (4–6). В этих работах решение  $x(t)$  неоднородного уравнения (3) конструировалось в виде

$$x(t) = U(t, 0)x_0 + \int_0^t U(t, s)f(s)ds = U(t, 0)x_0 + Qf(t). \quad (7)$$

Теорема 3. Обобщенное решение задачи (3) – (2) представимо формулой (7).

Теорема 4. Для любых  $f(t) \in B_2([0, T], H)$ ,  $\alpha \in [0, 1/2]$ ,  $0 \leq t \leq t + \Delta t \leq T$  справедливы неравенства

$$\|A^\alpha(0)[Qf(t + \Delta t) - Qf(t)]\| \leq \Delta t^{1/2 - \alpha}K_\alpha \left[ \int_0^{t + \Delta t} \|f(s)\|^2 ds \right]^{1/2}; \quad (8)$$

$$\left[ \int_0^t \|A^{1/2 + \alpha}(0)Qf(\xi)\|^{1/\alpha}d\xi \right]^\alpha \leq K_\alpha \left[ \int_0^t \|f(s)\|^2 ds \right]^{1/2}. \quad (9)$$

Нелинейное уравнение (1) было изучено впервые М. А. Красносельским и С. Г. Крейном, а затем М. А. Красносельским, С. Г. Крейном и автором (5, 6).

Для того чтобы  $x(t)$  было обобщенным решением задачи (1) – (2), необходимо и достаточно, чтобы  $x(t)$  было решением уравнения

$$x(t) = U(t, 0)x_0 + Qf(t, x(t)) \quad (10)$$

и  $f(t, x(t)) \in B_2([0, T], H)$  (теорема 3). С помощью принципа Шаудера и оценок (5), (9) доказывается:

Теорема 5. Пусть  $A^{-1}(0)$  вполне непрерывен как оператор в  $H$  и  $t, A^{-\alpha}(0)y(t)$  действует из  $C([0, T], H)$  (см. (1)) в  $B_2([0, T], H)$ , непрерывен и ограничен при некотором  $\alpha \in [0, 1/2]$ .

Тогда существует по крайней мере одно обобщенное решение задачи (1) – (2), определенное на некотором сегменте  $[0, h]$ .

3. Будем говорить, что  $A(t)$  обладает свойством (b), если  $B(t, 0)$  имеет ограниченную вариацию; свойством (c), если  $B(t, 0)$  удовлетворяет условию  $\text{Lip } \varepsilon$ .

Теорема 6. Неравенство

$$\|A^\beta(t)U(t, s)A^{-\alpha}(s)\| \leq \frac{K_{\alpha\beta}}{|t - s|^{\beta - \alpha}} \quad (t > s) \quad (11)$$

справедливо при любых  $0 \leq \alpha \leq \beta \leq 1$  в случае, когда  $A(t)$  обладает свойством (b), и при любых  $0 \leq \alpha \leq 1$ ,  $0 \leq \beta < 1 + \varepsilon$ ,  $\alpha \leq \beta$  в случае, когда  $A(t)$  обладает свойством (c).

В первом случае доказательство основано на представлении  $U(t, s)$  в виде мультипликативного интеграла и проводится методом, развитым

в (6). При этом используется неравенство

$$\|A^\rho(t)A^{-\rho}(s)\| \leq \|A(t)A^{-1}(s)\|^\rho \quad (0 \leq \rho \leq 1), \quad (12)$$

вытекающее из неравенства Гайнца (7). Заметим, что представление  $U(t, s)$  мультиплекативным интегралом имеет место в случае, когда  $A(t)$  обладает только свойством (a).

Во втором случае доказательство (11) основано на исследовании операторного интегрального уравнения

$$U(t, s) = e^{-(t-s)A(\xi)} + \int_s^t e^{-(t-\eta)A(\xi)} [A(\xi) - A(\eta)] U(\eta, s) d\eta. \quad (13)$$

Из (11) вытекает

$$\overline{\|A^{-\alpha}(t)U(t, s)A^\beta(t)\|} \leq \frac{K_{\alpha\beta}}{|t-s|^{\beta-\alpha}}, \quad (14)$$

а также неравенства

$$\|A^\alpha(0)[U(t, s) - I]A^{-\beta}(0)\| \leq K_{\alpha\beta}|t-s|^{\beta-\alpha} \quad (0 \leq \alpha \leq \beta \leq 1); \quad (15)$$

$$\|A^\alpha(0)[Qf(t + \Delta t) - Qf(t)]\| \leq \Delta t^{\gamma-\alpha} K_{\alpha\beta\gamma} \left[ \int_0^{t+\Delta t} \|f(s)\|^\beta ds \right]^{1/\beta} \quad (16)$$

( $\alpha \in [0, 1]$ ,  $\beta > \frac{1}{1-\alpha}$ ,  $\gamma \in [\alpha, \frac{\beta-1}{\beta}]$ ), усиливающие соответственно (5) и (8). С помощью (15) и (16) доказывается:

**Теорема 7.** Пусть  $A(t)$  обладает свойством (b) или (c), а  $A^{-1}(0)$  вполне непрерывен как оператор в  $H$ . Пусть при некотором  $\alpha \in [0, 1]$   $f(t, A^{-\alpha}(0)y(t))$  действует из  $C([0, T], H)$  в  $B_\beta([0, T], H)$  ( $\beta > \frac{1}{1-\alpha}$ ), непрерывен и ограничен \*. Пусть, наконец,  $x_0 \in D(A^\gamma(0))$  ( $\gamma \geq \alpha$ ).

Тогда существует по крайней мере одно решение  $x(t)$  уравнения (10), определенное на некотором сегменте  $[0, h]$  и такое, что  $f(t, x(t)) \in B_\beta([0, h], H)$ . Если  $\gamma, \beta \geq \frac{1}{2}$ , то  $x(t)$  — обобщенное решение задачи (1) — (2).

4. Пусть  $A(t)$  обладает свойством (c). С помощью теоремы 6 доказывается, что при  $t > s$  оператор  $U(t, s)$  непрерывно дифференцируем как по  $t$ , так и по  $s$  и удовлетворяет уравнениям

$$\frac{\partial U(t, s)}{\partial t} + A(t)U(t, s) = 0, \quad \frac{\partial U(t, s)}{\partial s} - \overline{U(t, s)A(s)} = 0. \quad (17)$$

Этот факт позволяет усилить теоремы существования классических решений линейных и нелинейных уравнений, приведенных в (5, 6).

Автор пользуется возможностью выразить глубокую благодарность своим учителям М. А. Красносельскому и С. Г. Крейну.

Воронежский  
сельскохозяйственный институт

Поступило  
4 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. Х и л л, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1951. <sup>2</sup> О. А. Ладыженская, Матем. сборн., 39, 4 (1956). <sup>3</sup> П. Е. Соболевский, ДАН, 116, № 5 (1957). <sup>4</sup> Т. К а т о, J. Math. Soc. Japan, 5, № 2 (1953). <sup>5</sup> М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 111, № 1 (1956). <sup>6</sup> М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 112, № 6 (1957). <sup>7</sup> Е. Н е и п է, Math. Ann., 123, 415 (1951).

\* В приложениях к дифференциальным уравнениям в частных производных это означает, что нелинейная часть может содержать производное по пространственным переменным, порядок которых ниже порядка дифференциального оператора  $A(0)$ .

Г. М. ИДЛИС

**ПРАКТИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ СТАЦИОНАРНОСТИ  
ИЛИ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ КОНЕЧНЫХ САМОГРАВИТИРУЮЩИХ  
ЗВЕЗДНЫХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 5 VI 1958)

Вероятное прохождение различных звездных систем через исходную стадию диффузного состояния с эффективными взаимными столкновениями элементов их состава <sup>(1)</sup> и учет гравитационных возмущений со стороны крупномасштабных структурных неоднородностей <sup>(2)</sup> дают физические основания для установления, вообще говоря, стационарности (или размешивания <sup>(3)</sup>) в звездных системах, предоставленных на достаточно длительное время самим себе.

Рассмотрим следующий практический критерий применимости или не-применимости стационарной модели к той или иной реальной звездной системе. Пусть  $\delta$  — средняя плотность системы. Тогда на расстоянии  $r$  от ее центра масс «круговая скорость» тел внутри системы имеет порядок

$$v_0 = \sqrt[4]{\frac{4}{3}\pi G \delta} r, \quad (1)$$

а период обращения

$$P_0 = \frac{2\pi r}{v_0} \sqrt{\frac{3\pi}{G\delta}}. \quad (2)$$

С другой стороны, по теореме о вириале, применимой к стационарным и линейно нестационарным системам <sup>(4, 5)</sup>, средняя квадратичная скорость звезд в системе относительно ее центра масс выражается через ее массу  $M$  и средний радиус  $\bar{r}$  следующим образом:

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{GM}{\bar{r}}}, \quad (3)$$

т. е. период колебания вдоль среднего диаметра системы  $2\bar{r}$  имеет порядок

$$P_1 = \frac{4\bar{r}}{\sqrt{\bar{v}^2}} = \sqrt{\frac{32\bar{r}^3}{GM}} = \sqrt{\frac{24}{\pi G \delta}} \simeq P_0 \simeq \frac{3}{\sqrt{G \delta}}. \quad (4)$$

Следовательно, период

$$P = \sqrt{\frac{3}{\sqrt{G \delta}}} \quad (5)$$

характеризует время существенного перемещения тел внутри системы (своего рода время однократного перемешивания). Любая конечная космическая система когда-то из чего-то произошла и имеет в этом смысле определенный возраст  $T$ . Если  $T \ll P$ , то едва ли система могла успеть прийти

в стационарное состояние. И наоборот, если  $T \gg P$ , то за время существования системы каждое из входящих в нее тел неоднократно перемещалось по доступной ему области, и в среднем всю систему в каждый данный момент естественно рассматривать, по крайней мере в первом приближении, как стационарную.

Этот критерий:

$$\begin{aligned} T \leq P &\text{ для нестационарных систем,} \\ T \geq P &\text{ для стационарных систем} \end{aligned} \quad (6)$$

хорошо согласуется с не требующими особых пояснений астрономическими данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

	Системы					метагалактика	
	разреженные O-ассоциации	рассеянные скопления		шаровые звездные скопления	галактика		
		типа O	типа B и A				
$\delta$ , г/см <sup>3</sup>	$10^{-23}$ (6, 4)	$10^{-22}$ (7)	$10^{-22}$ (7)	$4 \cdot 10^{-22}$ (8-11)	$10^{-24}$ (12)	$\leq 10^{-27}$ (13-16)	
$P$ , лет	$10^8$	$4 \cdot 10^7$		$2 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^8$	$\geq 10^{10}$	
$T$ , лет	$10^7$ (17, 4)	$10^7$ (18)	$10^9$ (18)	$5 \cdot 10^9$ (19)	$5 \cdot 10^9$ (19)	$5 \cdot 10^9$ (19)	
По критерию (6)	Нестацио- нарн.	Нестацио- нарн.	Стацио- нарн.	Стационарн.	Стационарн.	Нестацио- нарн.	
Непосредст- венные признаки	Расширение (6, 20-25), распад (26, 4)	Расширение (27, 4), распад (18)		Практич. отсутствие гиперболич. скоростей, применимость стацио- нарн. моделей (18, 11, 12, 28, 29)		Красн. сме- щение (раз- бегание га- лактик) (30)	

Астрофизический институт  
Академии наук КазССР

Поступило  
5 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. М. Идлис, Космическая материя, Изд. АН СССР, 1957. <sup>2</sup> Г. М. Идлис, ДАН, 100, № 4, 635 (1955). <sup>3</sup> Н. С. Крылов, Работы по обоснованию статистической физики, Изд. АН СССР, 1950. <sup>4</sup> П. П. Паренаго, Курс звездной астрономии, М., 1954. <sup>5</sup> А. М. Микиша, Ф. А. Цицин, Астр. журн., 34, № 4, 678 (1957). <sup>6</sup> В. А. Амбарцумян, Астр. журн., 26, № 1, 3 (1949). <sup>7</sup> Н. С. Орлова, Уч. зап. ЛГУ, сер. матем. наук, № 22, в, 4, 23 (1938). <sup>8</sup> Н. Н. Парийский, Русск. астр. журн., 3, № 1, 10 (1926). <sup>9</sup> О. Насенберг, Zs. f. Ap., 18, Н. 1, 49 (1939). <sup>10</sup> Н. М. Джонсон, Ap. J., 115, № 1, 124 (1952). <sup>11</sup> В. Г. Фесенков, Астр. журн., 28, № 6, 492 (1951). <sup>12</sup> Г. М. Идлис, Изв. Астрофиз. инст. АН КазССР, 4, 3 (1957). <sup>13</sup> И. С. Шкловский, Космическое радиоизлучение, М., 1956. <sup>14</sup> А. Е. Whittford, Astron. J., 59, № 5, 194 (1954). <sup>15</sup> В. С. Рубин, Astron. J., 56, № 2, 47 (1951). <sup>16</sup> К. Ф. Огородников, Вопросы космогонии, 1, 1952, стр. 150. <sup>17</sup> В. А. Амбарцумян, Водный доклад на симпозиуме по эволюции звезд, Изд. АН СССР, 1952. <sup>18</sup> Б. Е. Маркарян, Сообщ. Бюраканск. обсерв., № 12 (1954). <sup>19</sup> Ядерные процессы в звездах, Сборн. докладов, прочитанных на 5-м международн. коллоквиуме по астрофизике в Льеже 10, 11 и 12 IX 1953 г., ИЛ, 1957. <sup>20</sup> А. Влаау, Bull. Astron. Inst. Netherl., № 433, 405, 414 (1952). <sup>21</sup> J. H. Oort, Month. Not. Astron. Soc. South Africa, 11, № 9, 91 (1952). <sup>22</sup> Б. Е. Маркарян, Сообщ. Бюраканск. обсерв., № 11, 3 (1953). <sup>23</sup> И. М. Копылов, ДАН, 90, № 6, 975 (1953). <sup>24</sup> А. Влаау, W. W. Могган, Ap. J., 117, № 2, 256 (1953). <sup>25</sup> К. А. Штейн, М. К. Абелев, Астр. журн., 35, № 1, 82 (1958). <sup>26</sup> А. Ф. Торонджадзе, Бюлл. Абастуманск. астрофиз. обсерватории, № 15, 115 (1953). <sup>27</sup> Б. Е. Маркарян, Сообщ. Бюраканск. обсерв., № 11, 19 (1953). <sup>28</sup> И. Н. Скабицкий, Уч. зап. ЛГУ, сер. матем. наук, № 136, в, 22, 10 (1950). <sup>29</sup> Г. Г. Кузмин, Астр. журн., 33, № 1, 27 (1956). <sup>30</sup> M. L. Humason, N. U. Mayall, A. R. Sandage, Astron. J., 61, № 3, 97 (1956).

Д. Н. ЗУБАРЕВ и Ю. А. ЦЕРКОВНИКОВ

ТЕРМОДИНАМИКА СВЕРХПРОВОДНИКОВ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 9 VII 1958)

В работах <sup>(1, 2)</sup> была рассмотрена термодинамика сверхпроводников на основе модельного гамильтониана, в котором электронно-фононное взаимодействие заменено прямым взаимодействием между электронами с противоположными импульсами и спинами. При этом оказалось возможным построение асимптотически точного решения <sup>(2)</sup>. В настоящей работе мы рассмотрим термодинамику сверхпроводников с помощью гамильтониана Фрёлиха, в котором явно учитывается электронно-фононное взаимодействие. При этом мы будем пользоваться термодинамической теорией возмущений. Следуя методу Н. Н. Боголюбова, произведем также ренормировку константы электронно-фононного взаимодействия, что позволит улучшить сходимость разложений, т. е. даст те же преимущества, как и в случае нульевых температур <sup>(3)</sup>. Исходный гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}^{\dagger} + \sum_q \omega_q \left( b_q^+ b_q + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k' \neq k = q, \sigma} g_q \sqrt{\frac{\omega_q}{2V}} a_{k\sigma}^+ a_{k'\sigma} (b_q^+ + b_{-q}), \quad (1)$$

где  $\varepsilon_k = k^2/2m - \mu$ ;  $\mu$  — химический потенциал;  $g_q$  — константа электронно-фононного взаимодействия;  $a_{k\sigma}^+$ ,  $a_{k\sigma}$ ,  $b_q^+$  и  $b_q$  — операторы порождения и уничтожения, соответственно, фермионов и фононов. Следуя работам Н. Н. Боголюбова <sup>(3, 4)</sup>, произведем каноническое преобразование операторов:

$$\begin{aligned} a_{k,1/2} &= u_k \alpha_{k0} + v_k a_{k1}^+, \quad a_{-k,-1/2} = u_k \alpha_{k1} - v_k a_{k0}^+, \\ b_q &= \lambda_q \beta_q + \mu_q \beta_{-q}^+, \quad u_k^2 + v_k^2 = 1, \quad \lambda_q^2 - \mu_q^2 = 1, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $u_k$ ,  $v_k$ ,  $\lambda_k$  и  $\mu_q$  — вещественные параметры, зависящие от  $|\mathbf{k}|$  и  $|\mathbf{q}|$ .

Гамильтониан (1) в новых операторах запишется в виде:

$$H = H_0 + H', \quad H' = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 + H_{II}, \quad (3)$$

где

$$H_0 = U + \sum_k \tilde{\varepsilon}_k (\alpha_{k0}^+ \alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+ \alpha_{k1}) + \sum_q \tilde{\omega}_q \beta_q^+ \beta_q, \quad U = 2 \sum_k \varepsilon_k v_k^2 + \frac{1}{2} \sum_q \omega_q (\lambda_q^2 + \mu_q^2); \quad (4)$$

$$H_1 = \sum_k \{ \varepsilon_k (u_k^2 - v_k^2) - \tilde{\varepsilon}_k \} (\alpha_{k0}^+ \alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+ \alpha_{k1}), \quad H_2 = \sum_q \{ \omega_q (\lambda_q^2 + \mu_q^2) - \tilde{\omega}_q \} \beta_q^+ \beta_q,$$

$$H_3 = \sum_k 2 \varepsilon_k u_k v_k (\alpha_{k0}^+ \alpha_{k1} + \alpha_{k1}^+ \alpha_{k0}), \quad H_4 = \sum_q \omega_q \lambda_q \mu_q (\beta_q^+ \beta_{-q} + \beta_{-q}^+ \beta_q),$$

$$H_5 = \sum_{k' \neq k = q} g_I(k, k') (\beta_q^+ + \beta_{-q}^+) (\alpha_{k'0}^+ \alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+ \alpha_{k1}), \quad (5)$$

$$H_{II} = \sum_{k' \neq k = q} g_{II}(k, k') (\beta_q^+ + \beta_{-q}^+) (\alpha_{k'0}^+ \alpha_{k1} + \alpha_{k'1}^+ \alpha_{k0});$$

$$g_I(kk') = g_q (\omega_q/2V)^{1/2} (\lambda_q + \mu_q) (u_k u_{k'} - v_k v_{k'}), \quad (6)$$

$$g_{II}(kk') = g_q (\omega_q/2V)^{1/2} (\lambda_q + \mu_q) (u_k v_{k'} + v_k u_{k'}).$$

В гамильтониане (4) величины  $\tilde{\varepsilon}_k$  и  $\tilde{\omega}_q$  представляют собой «перенормированные» энергии фермионных и бозонных возбуждений, которые будут определены ниже.

Для вычисления термодинамического потенциала  $\Omega$  воспользуемся термодинамической теорией возмущений в форме, данной в работе (5):

$$\Omega = \Omega_0 + \langle R \rangle_c, \quad (7)$$

где

$$\langle R \rangle_c = -\frac{1}{\beta} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \dots \int_0^\beta dt_1 \dots dt_n \langle TH'(t_1) \dots H'(t_n) \rangle_c, \quad (8)$$

$$H'(t) = e^{H_0 t} H' e^{-H_0 t}, \quad \beta = 1/\theta.$$

Индекс  $c$  в формуле (8) означает, что учитываются лишь связные диаграммы. Усреднение производится по большому ансамблю Гиббса с гамильтонианом  $H_0$ . После интегрирования по  $t_1, \dots, t_n$  (8) принимает вид

$$\langle R \rangle_c = \sum_{n \geq 1} (1)^{n-1} \left\langle H' \frac{1}{E_1} H' \frac{1}{E_2} \dots \frac{1}{E_{n-1}} H' \right\rangle_c, \quad (9)$$

где  $E_i$  — энергетические знаменатели (см. (5)).

В рассматриваемой задаче невозмущенный термодинамический потенциал

$$\Omega_0 = U - 2\theta \sum_k \ln \{1 + e^{-\tilde{\varepsilon}_k/\theta}\} + \theta \sum_q \ln \{1 - e^{-\tilde{\omega}_q/\theta}\}. \quad (10)$$

Подставляя в (9) оператор  $H'$  ((3), (5)), нетрудно убедиться, что операторы  $H_3$  и  $H_4$  уже во втором приближении приводят к появлению «опасных» знаменателей  $1/2\tilde{\varepsilon}_k$  и  $1/2\tilde{\omega}_q$  (см., например, диаграммы на рис. 1a), которые приводят к расходимостям при интегрировании по  $k$  и  $q$ . Параметры  $u_k, v_k$  и  $\lambda_q, \mu_q$  должны быть выбраны так, чтобы эти опасные члены не появлялись. Для этого, например, в случае параметров  $u_k$  и  $v_k$  достаточно приравнять нулю во втором и третьем приближениях сумму вкладов в термодинамический потенциал от всех диаграмм с двумя линиями, входящими (или выходящими) в вершину, соответствующую оператору  $H_3$  (рис. 1a). Исключая также члены с опасными знаменателями, возникающие от оператора  $H_4$ , и выбирая элементарные возбуждения  $\tilde{\varepsilon}_k$  и  $\tilde{\omega}_q$  так, чтобы  $H_1$  и  $H_2$  не давали вклада с фактором  $\beta = 1/\theta$ , соответствующим «нулевому» знаменателю в ряду Блоха (9) (см. об этом ниже), во втором приближении получаем

$$\Omega = \Omega_0 + \sum_k \{\tilde{\varepsilon}_k (u_k^2 - v_k^2) - \tilde{\varepsilon}_k\} 2n_k + \sum_q \{\omega_q (\lambda_q^2 + \mu_q^2) - \tilde{\omega}_q\} v_q +$$

$$+ \sum_{k' \neq k=q} \{g_I^2(k, k') J_I(k, k') + g_{II}^2(k, k') J_{II}(k, k')\}; \quad (11)$$

$$J_I(k, k') = \frac{(1 + v_q)(1 - n_k)n_{k'}}{-\tilde{\omega}_q - \tilde{\varepsilon}_k + \tilde{\varepsilon}_{k'}} + \frac{v_q(1 - n_k)n_{k'}}{\tilde{\omega}_q - \tilde{\varepsilon}_k + \tilde{\varepsilon}_{k'}} + \frac{(1 + v_q)n_k(1 - n_{k'})}{-\tilde{\omega}_q + \tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\varepsilon}_{k'}} + \frac{v_q n_k(1 - n_{k'})}{\tilde{\omega}_q + \tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\varepsilon}_{k'}},$$

$$J_{II}(k, k') = \frac{(1 + v_q)(1 - n_k)(1 - n_{k'})}{-\tilde{\omega}_q - \tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\varepsilon}_{k'}} + \frac{v_q(1 - n_k)(1 - n_{k'})}{\tilde{\omega}_q - \tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\varepsilon}_{k'}} + \frac{(1 + v_q)n_k n_{k'}}{-\tilde{\omega}_q + \tilde{\varepsilon}_k + \tilde{\varepsilon}_{k'}} +$$

$$+ \frac{v_q n_k n_{k'}}{\tilde{\omega}_q + \tilde{\varepsilon}_k + \tilde{\varepsilon}_{k'}}, \quad n_k = \{e^{\tilde{\varepsilon}_k/\theta} + 1\}^{-1}, \quad v_q = \{e^{\tilde{\omega}_q/\theta} - 1\}^{-1}. \quad (12)$$

Получающееся в результате компенсации диаграмм рис. 1a уравнение

$$\frac{1}{4} \frac{\delta \Omega}{\delta s_k} = -\varepsilon_k u_k v_k (1 - 2n_k) + \\ + \sum_{k' (k' - k = q)} g_I(k, k') g_{II}(k, k') \{J_I(k, k') - J_{II}(k', k')\} = 0 \quad (13)$$

согласуется с уравнением, получаемым приравниванием нулю вариации  $u_k$  и  $v_k$  ( $\delta u_k = v_k \delta s_k$ ,  $\delta v_k = -u_k \delta s_k$ ) термодинамического потенциала (11).

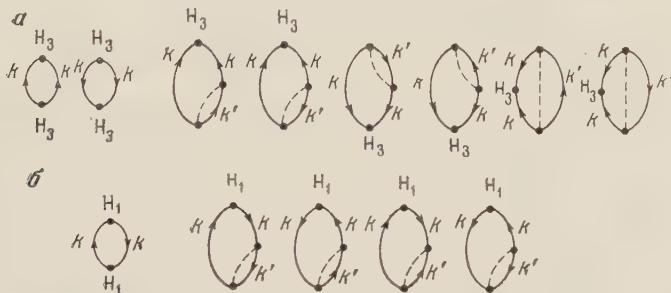


Рис. 1

Рассуждая аналогичном образом, для  $\lambda_q$  и  $\mu_q$  будем иметь ( $\delta \lambda_q = \mu_q \delta s_q$ ,  $\mu_q = \lambda_q \delta s_q$ ):

$$\frac{1}{2} \frac{\delta \Omega}{\delta s_q} = \omega_q \lambda_q \mu_q (1 + 2v_q) + \\ + \sum_{k' (k' - k = q)} \{g_I^2(k, k') J_I(k, k') + g_{II}^2(k, k') J_{II}(k, k')\} = 0. \quad (14)$$

Энергии элементарных возбуждений фермионов и бозонов определяются склонением диаграмм с включениями операторов  $H_1$  и  $H_2$  в верхнем (или нижнем) узле диаграммы (см. например, рис. 1b). Такая компенсация обеспечивает исчезновение в ряду теории возмущений членов, пропорциональных  $\beta$ , и эквивалентна условиям

$$\frac{\delta}{\delta n_k} \langle R \rangle_c = 0, \quad \frac{\delta}{\delta v_q} \langle R \rangle_c = 0. \quad (15)$$

Запишем теперь уравнения (13), (14) в более удобной форме. Положим:

$$C_k (1 - 2n_k) = \frac{1}{V} \sum_{k' (k' - k = q)} g_q^2 \omega_q (\lambda_q + \mu_q)^2 u_k v_{k'} \{J_I(k, k') - J_{II}(k, k')\},$$

$$S_k (1 - 2n_k) = \frac{1}{2V} \sum_{k' (k' - k = q)} g_q^2 \omega_q (\lambda_q + \mu_q)^2 (u_{k'}^2 - v_{k'}^2) \{J_I(k, k') - J_{II}(k, k')\},$$

$$\varepsilon_q (1 + 2v_q) = -\frac{2}{V} \sum_{k' (k' - k = q)} g_q^2 \{(u_k u_{k'} - v_k v_{k'})^2 J_I(k, k') + (u_k v_{k'} + u_{k'} v_k)^2 J_{II}(k, k')\}.$$

Тогда, как нетрудно убедиться, будем иметь ( $\xi_k = \varepsilon_k - S_k$ )

$$\frac{\varepsilon_k}{k} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\xi_k}{\sqrt{C_k^2 + \xi_k^2}} \right\}, \quad v_k^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\xi_k}{\sqrt{C_k^2 + \xi_k^2}} \right\}, \quad (\lambda_q + \mu_q)^2 = (1 - P_q)^{-1/2}. \quad (16)$$

Функции  $C_k$  и  $S_k$  определяются уравнениями

$$(1 - 2n_k) C_k = \frac{1}{2V} \sum_{k' (k' - k = q)} g_q^2 \omega_q (\lambda_q + \mu_q)^2 (J_I(k, k') - J_{II}(k, k')) \frac{C_{k'}}{\sqrt{C_{k'}^2 + \xi_{k'}^2}}, \quad (17)$$

$$(1 - 2n_k) S_k = \frac{1}{2V} \sum_{k' (k' - k = q)} g_q^2 \omega_q (\lambda_q + \mu_q)^2 (J_I(k, k') - J_{II}(k, k')) \frac{\xi_{k'}}{\sqrt{C_{k'}^2 + \xi_{k'}^2}}. \quad (18)$$

Раскрывая уравнения (15), находим

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_k \left\{ 1 + 2 \sum_{k' (k' - k = q)} g_I^2 \frac{(\tilde{\omega}_q^2 - \tilde{\varepsilon}_k^2 + \tilde{\varepsilon}_{k'}^2) (1 + 2\nu_q) - 2\tilde{\omega}_q \tilde{\varepsilon}_{k'} (1 - 2n_{k'})}{[\tilde{\omega}_q^2 - (\tilde{\varepsilon}_q + \tilde{\varepsilon}_{k'})^2] [\tilde{\omega}_q^2 - (\tilde{\varepsilon}_k - \tilde{\varepsilon}_{k'})^2]} \right\} = \\ = \left\{ \varepsilon_k - \sum_{k' (k' - k = q)} g_q^2 \frac{\omega_q (\lambda_q + \mu_q)^2}{2V} \frac{\tilde{\omega}_q (1 - 2n_{k'}) - (\tilde{\varepsilon}_k + \tilde{\varepsilon}_{k'}) (1 + 2\nu_q)}{\tilde{\omega}_q^2 - (\tilde{\varepsilon}_k + \tilde{\varepsilon}_{k'})^2} (u_{k'}^2 - v_{k'}^2) \right\} \times \\ \times (u_k^2 - v_k^2) + 4u_k v_k \sum_{k' (k' - k = q)} g_q^2 \frac{\omega_q (\lambda_q + \mu_q)^2}{2V} \frac{\tilde{\omega}_q (1 - 2n_{k'}) - (\tilde{\varepsilon}_k + \tilde{\varepsilon}_{k'}) (1 + 2\nu_q)}{\tilde{\omega}_q^2 - (\tilde{\varepsilon}_k + \tilde{\varepsilon}_{k'})^2} u_{k'} v_{k'} \quad (19) \end{aligned}$$

Уравнения (17) и (18) вместе с выражениями для элементарных возбуждений (19) и условием для определения химического потенциала полностью определяют коэффициенты канонических преобразований (2). При  $\theta = 0$  получаем результаты работы (3). Как обычно, эти уравнения имеют «нормальное» решение  $C_k = 0$  ( $u_k v_k = 0$ ). Нетривиальное решение определяет сверхпроводящее состояние системы.

В. А. Москаленко (6) рассмотрел термодинамику сверхпроводящего состояния для гамильтониана Фрелиха с помощью приближенного вариационного метода без учета перенормировки фононов, причем для свободной энергии им было получено выражение, аналогичное соотношению (12).

Перейдем теперь к вычислению термодинамических функций. Принимая во внимание уравнения (13)–(15), мы видим, что при вычислении энтропии, исходя из термодинамического потенциала (12), дифференцированием по температуре можно производить лишь по явно входящему параметру  $(d\Omega/d\theta = \partial\Omega_0/\partial\theta)$ . Вычисляя теплоемкость, для скачка теплоемкости в критической точке получаем (учитывая зависимость от  $\theta$  через  $C_k$ )

$$\Delta C = - \left\{ \frac{1}{\theta} \left[ \sum_k n_k (1 - n_k) \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_k^2}{\partial \theta} + \frac{1}{2} \sum_q \nu_q (1 + \nu_q) \frac{\partial \tilde{\omega}_q^2}{\partial \theta} \right] \right\}_{\theta = \theta_{kp}}, \quad (20)$$

где  $\theta = \theta_{kp}$  — критическая температура, при которой появляется нетривиальное решение ( $u_k v_k \neq 0$ ) системы уравнений (17), (18) и энергетическая щель в спектре  $\tilde{\varepsilon}_k$  (19). Первый член в формуле (20) совпадает с выражением для скачка теплоемкости, полученным в (1, 2), где в качестве  $C_k$  надо взять решение уравнения (17).

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за ценные советы, В. А. Москаленко за обсуждение работы К. Блоху за присылку препринта.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 J. Bardeen, L. N. Cooper, T. R. Schrieffer, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957).
- 2 Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников, ДАН, **117**, 78 (1957).
- 3 Н. Н. Боголюбов, Научн. докл. высш. школы, № 1 (1958).
- 4 Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, **34**, 58 (1958).
- 5 С. В. Loch, C. de Dominicis Nuc. Phys., **7**, 459 (1958).
- 6 В. А. Москаленко, ДАН, **123**, № 3 (1958).

В. Т. ХОЗЯИНОВ

К ТЕОРИИ МНОЖЕСТВЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 3 VI 1958)

Состояние квантовой жидкости (сверхтекучий гелий) при температурах, отличных от абсолютного нуля, представляет собой совокупность элементарных возбуждений, образующих в первом приближении газ квазичастиц (фононов и «ротонов»), причем возможны процессы поглощения и испускания возбуждений (явления переноса и релаксации). В случае, если по тем или иным причинам в некотором эффективном объеме  $V$  квантовой жидкости выделяется или концентрируется определенная порция энергии, должно происходить рождение элементарных возбуждений. При достаточно больших энергиях рождение будет множественным. Это имеет место, например, когда в «холодный» сверхтекучий гелий попадает капля «горячего» нормального гелия и т. д. Можно считать, что при этом образуется составная система объема  $V$ , которая в дальнейшем распадается, переходя в одно из возможных конечных состояний, характеризуемых числом возникающих квазичастиц определенного сорта.

Поскольку конкретные свойства взаимодействия, ведущего к рождению возбуждений, неизвестны (однако при больших плотностях энергии взаимодействие должно быть большим), то целесообразно для расчета выхода множественного процесса использовать статистический метод Ферми (1), основанный на предположении о равном возбуждении всех возможных по законам сохранения конечных состояний, причем вероятность данного выхода связывается с числом состояний, охватываемых этим выходом, т. е. с его статистическим весом. Относительная вероятность распада составной системы полной энергии  $W$  на  $n$  тождественных квазичастиц выражается формулой:

$$S_n(W) = \frac{V^{n-1}}{n! (2\pi\hbar)^{3(n-1)}} \frac{dQ_n(W)}{dW}, \quad (1)$$

где  $Q_n(W)$  есть объем  $3(n-1)$ -мерного импульсного пространства, вычисленный при учете сохранения импульса, такой, что энергия всех квазичастиц оказывается меньше  $W$ ,

$$\frac{dQ_n(W)}{dW} = \frac{d}{dW} \left[ \prod_{i=1}^n \int d\mathbf{p}_i \right] \delta \left( \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \right) U \left( W - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \right), \quad (2)$$

где  $U(x) = 1$  для  $x > 0$ ;  $U(x) = 0$  для  $x < 0$ ;  $\varepsilon(p)$  — энергия отдельного элементарного возбуждения. При получении (2) мы пренебрегаем законом сохранения углового момента, что не вносит существенной ошибки в данном приближении. Эффективный объем системы  $V$  в нашем случае, очевидно, задается условиями физической задачи. Линейные размеры интересующих нас систем снизу ограничены характеристической длиной волны рассматриваемых возбуждений (например  $\lambda = (\hbar/p_0)$  для «ротонов»). С другой стороны, слишком большие системы, размеры которых существенно превосходят длину свободного пробега элементарного возбуждения в окружающей

среде, должны вести себя скорее как гетерофазные включения. Вследствие медленности процессов диффузии и теплопроводности в этом случае должен играть роль процесс дробления систем на более мелкие образования в результате случайных воздействий.

Используя интегральное представление входящих в (2) функций, получим см., например, (2)

$$S_n(W) = \frac{V^{n-1}}{n! (2\pi\hbar)^3 (n-1)} \int_{-\infty-i\delta}^{\infty-i\delta} \frac{d\alpha}{2\pi} e^{i\alpha W} \int \frac{d\lambda}{(2\pi)^3} \left[ \int e^{i\lambda \vec{p} - i\alpha \varepsilon(p)} d\vec{p} \right]^n. \quad (3)$$

Это выражение может быть вычислено точно в случае рождения  $n$  фононов (спектр  $\varepsilon = cp$ )

$$S_n^{\text{фон}}(W) = \left[ \frac{V}{(4\pi)^2 (\hbar c)^3} \right]^{n-1} \frac{4(4n-4)!}{(2n-1)! (2n-2)! n! (3n-4)!}, \quad (4)$$

что для  $n \gg 1$  может быть представлено в виде

$$S_n^{\text{фон}}(W) \approx \frac{2e V \sqrt{3}}{(2\pi)^{3/2} W} \frac{n^{3/2}}{n^{4n}} \left[ \frac{e^{4\pi}}{(3\pi)^3} V \left( \frac{W}{\hbar c} \right)^3 \right]^{n-1}, \quad (5)$$

а также в случае спектра  $\varepsilon(p) = \Delta + p^2/2\mu$  («ротоны» при  $p_0 \rightarrow 0$ ):

$$\Delta S_n^0(w) = \left[ V \frac{\frac{2}{\pi} \frac{\tau_0}{3}}{n^{3/2} n! \Gamma(\frac{3n}{2} - \frac{3}{2})} \right]^{n-1} \frac{(w-n)^{3n/2-3/2}}{w}, \quad (6)$$

где использованы обозначения  $w = W/\Delta$ ,  $V = (4\pi/3) R^3$ ,  $\tau_0 = (R/\lambda_0)^3$ , причем  $\lambda_0 = \hbar/V\mu\Delta$  есть аналог комптоновской длины волны этой квазичастицы.

В общем случае «ротонов» со спектром энергии  $\varepsilon(p) = \Delta + (p-p_0)^2/2\mu$  относительная вероятность рождения  $n$  возбуждений (3) вычисляется последовательным применением метода перевала при каждом интегрировании в предположении, что  $n \gg 1$ . В результате после довольно длинных вычислений получаем:

$$S_n(w) = \text{const} \cdot [4\pi/3 V \sqrt{\pi}]^{n-1} F_n(w), \quad (7)$$

где

$$F_n(w) = \left( \frac{e}{2-\theta} \right)^{3n/2} \frac{(\theta e^\theta)^{n/2}}{n^n} \left( \frac{2-\theta}{n} \right)^{5/2} \frac{[4+80+13\theta^2]^{-3/2}}{\theta V 2+4\theta-\theta^2}, \quad (8)$$

причем функция  $\theta(n)$  определяется уравнением

$$2\theta(n) + 1 + \frac{w-n}{\gamma n} = \sqrt{\left( \frac{w-n}{\gamma n} \right)^2 + 10 \left( \frac{w-n}{\gamma n} \right) + 1} \quad (9)$$

и введены дополнительные обозначения:  $\gamma = p_0^2/4\mu\Delta$ ,  $\tau = (R/\lambda)^3$ ,  $\lambda = \hbar/p_0$  — характеристическая длина волны ротона. Первый отброшенный член имеет по отношению (8) порядок  $(Vn)^{-1}$ .

Аналогичным образом получаются формулы, дающие в том же приближении вероятность одновременного образования, например,  $s$  «ротонов» и  $n-s$  фононов. При этом вероятность (3) содержит под интегралом произведение факторов  $\int \exp[i\lambda \vec{p} - i\alpha \varepsilon(p)] d\vec{p}$  в соответствующих степенях. Приведем формулу, полученную в предположении  $w-s \gg 2\gamma$ , что соответствует случаю, когда число ротонов существенно меньше числа фононов:

$$S_{s, n-s}(w) = \frac{\text{const}}{n!} \left[ \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{\Delta}{\hbar c} \right) \right]^{n-s} \left[ V \frac{2}{\pi} \left( \frac{\mu\Delta}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right]^{s-1} \frac{(w-s)^{3n-3s/2-5/2}}{\Gamma(3n-\frac{3s}{2}-\frac{3}{2})}. \quad (10)$$

С помощью найденных выше вероятностей может быть получено среднее число элементарных возбуждений определенного рода, образующихся при распаде составной системы

$$\bar{n} = \sum n S_n / \sum S_n, \quad (11)$$

а также квадратичное отклонение от среднего, причем суммирование в (11) идет по всем возможным значениям  $n$ , т. е. от  $n = 2$  (минимальное число квазичастиц, необходимое для выполнения закона сохранения импульса) до  $n_{\max}(w)$ , определяемого наличной энергией. Поскольку все формулы для относительных вероятностей имеют вид  $\text{const} \cdot a^{n-1} F_n(w)$ , можно написать

$$\bar{n} = a \frac{d}{da} \ln Z, \\ \overline{(n - \bar{n})^2} = a \frac{d}{da} \left( a \frac{d}{da} \ln Z \right), \quad (12)$$

где

$$Z(a, w) = \sum a^n F_n(w) = a \sum S_n. \quad (13)$$

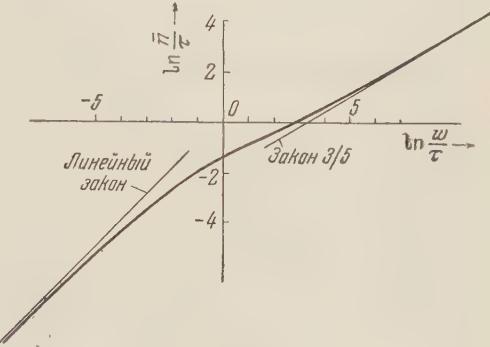


Рис. 1

Сумма  $Z$  точно не вычисляется. Однако, воспользовавшись тем, что относительная вероятность  $S_n$  как функция  $n$  имеет резкий максимум внутри интервала изменения  $n$ , мы можем с достаточной точностью применить формулу Эйлера — Маклорена.

Если определить функцию  $\varphi(x)$  так, чтобы  $S(x) = \text{const} \cdot a^x F(x) = \text{const} \cdot \exp \varphi(x)$ , то точка  $x_0$  максимума функции  $S(x)$  найдется из уравнения

$$\varphi'(x_0) = \ln a + (\ln F(x_0))' = 0, \quad (14)$$

причем  $\varphi''(x_0) < 0$  уже не зависит от параметра  $a$ . Разлагая  $\varphi(x)$  в ряд вблизи точки максимума  $x_0$ , находим

$$\int_2^{x_{\max}} e^{\varphi(x)} dx = \frac{V \sqrt{2\pi}}{V - \varphi''(x_0)} e^{\varphi(x_0)} \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{x_0}\right) \right\}, \quad (15)$$

откуда получаем

$$\bar{n} = x_0 \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{x_0}\right) \right\}, \quad \overline{(n - \bar{n})^2} = [-\varphi''(x_0)]^{-1} \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{x_0}\right) \right\}. \quad (16)$$

Дело сводится, таким образом, к решению трансцендентного уравнения (14), форма которого зависит от энергетического спектра порождаемых возбуждений.

Для фононов имеем уравнение:

$$\ln \frac{e^{4\pi}}{(3\pi)^3} V \left( \frac{W}{\hbar c} \right)^3 - 4 \ln x_0 + \frac{3}{2x_0} - 4 = 0, \quad (17)$$

что приводит к выражению:

$$\overline{n(E)} = \frac{1}{V\pi} \left( \frac{E}{3\hbar c} \right)^{3/4} \left\{ 1 + \frac{3V\pi}{8V} \left( \frac{3\hbar c}{E} \right)^{3/4} + \dots \right\}, \quad (18)$$

где  $E = W/V$  — плотность энергии в составной системе.

В случае же образования «ротонов» использование формул (7), (8), (9) приводит к соотношениям

$$\frac{\overline{n(\omega)}}{\tau} = \frac{\omega}{\tau} \zeta \left( \frac{\omega}{\tau} \right), \quad \ln \frac{\omega}{\tau} = \Phi(\zeta), \quad (19)$$

причем функция  $\Phi(\zeta)$  определяется выражением

$$\Phi(\zeta) = \ln \frac{4V\bar{\theta}}{3V\pi\zeta(2-\theta)^{3/2}} + \frac{\theta+1}{2} + \frac{2+4\theta-\theta^2}{2\theta\sqrt{(1-\zeta)^2 + 10\gamma\zeta(1-\zeta) + \gamma^2\zeta^2}}, \quad (20)$$

где

$$2\gamma\theta(\zeta) = \sqrt{(1-\zeta)^2 + 10\gamma\zeta(1-\zeta) + \gamma^2\zeta^2} - (\gamma-1)\zeta - 1. \quad (21)$$

Величина  $\overline{n(\omega)}/\tau$  есть среднее число образующихся возбуждений, приходящееся на  $\frac{1}{3}$  часть «активного» объема величины  $(4\pi/3)\lambda^3$ . Ход кривой

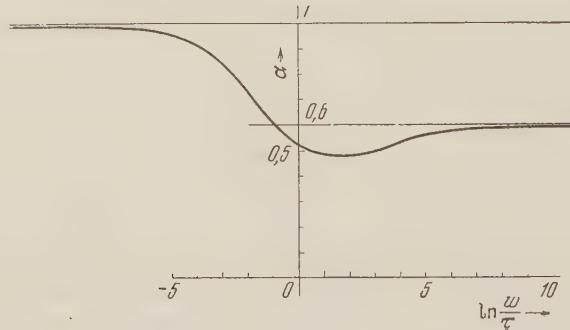


Рис. 2

$\overline{n(\omega)}/\tau$  в логарифмической шкале представлен на рис. 1. В предельном случае больших плотностей энергии в системе ( $\gamma\zeta \ll 1$ ) получаем асимптотическую формулу

$$\frac{\overline{n(\omega)}}{\tau_0} = 0,805 \left( \frac{\omega}{\tau_0} \right)^{3/5} \left\{ 1 + 9,15 \left( \frac{\tau_0}{\omega} \right)^{3/5} + \dots \right\}. \quad (22)$$

Аналогичный предельный закон получается при вычислениях с  $\rho_0 \rightarrow 0$ , следовательно, при больших энергиях характеристическую роль играет длина волны  $\lambda_0$  и разница между спектрами стирается. Вычисленный для общего случая ход производной  $d \ln(\overline{n}/\tau) / d \ln(\omega/\tau)$  представлен на рис. 2, где ясно виден переход к предельному степенному закону.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
23 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Fermi, Progr. Theor. Phys., 5, 750 (1950). <sup>2</sup> J. V. Leopold, R. N. Stuart, Phys. Rev., 94, 1724 (1954).

Л. А. ХАЛФИН

## ИНФОРМАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 19 V 1958)

В настоящей работе рассматривается информационная теория интерпретации геофизических исследований. От обычной теории интерпретации она отличается тем, что в основу положена идея описания геофизических методов исследования как систем информационного наблюдения (1, 2). Помимо теоретико-информационного подхода, рассматриваемые задачи могут быть исследованы на основании классической теории статистического оценивания\*. Вопрос же о связи теоретико-информационного подхода и теории статистического оценивания в настоящее время полностью еще не решен (3-5).

1. Как известно, задача интерпретации данных геофизического метода состоит в определении по геофизическому полю  $\varphi_\rho(\mathbf{r})$  (сигналу) соответствующего распределения источников этого поля  $\rho$  (сообщения)\*\*. При этом очевидное требование состоит в том, что для данного геофизического поля  $\varphi_\rho(\mathbf{r})$  сообщением  $\rho$  можно назвать лишь такую характеристику источников этого поля, которая одно-однозначно (теорема единственности) связана с данным геофизическим полем (сигналом)  $\varphi_\rho(\mathbf{r})$ :

$$\varphi_\rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow \rho. \quad (1)$$

В такой постановке естественно разбиение на прямые и обратные задачи.

Очевидно, что интерпретация может быть тогда либо палеточной либо аналитической. Под палеточной интерпретацией понимается следующее: задавая различные  $\varphi_i$ , находят решением прямых задач соответствующие  $\rho_i(\mathbf{r})$ , так что в результате получают таблицы-палетки:

$$\rho_i \rightarrow \varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}); \quad (2)$$

интерпретация тогда состоит в том, что по измеренному полю  $\varphi(\mathbf{r})$  находят в таблицах (2) соответствующее  $\rho_j(\mathbf{r})$  (считается, что это всегда можно сделать, если палетки достаточно подробны), а следовательно и искомое  $\rho_j$ . В последнее время интенсивно развивается и так называемый аналитический метод интерпретации. Суть этого метода состоит в решении обратных задач (в частности теории потенциала).

Как мы видим, ни в палеточном ни (тем более) в аналитическом методах интерпретации совершенно нет места так называемой комплексной геолого-геофизической интерпретации, хотя именно она применяется практически. Это противоречие в обычной теории интерпретации, очевидно, должно быть вызвано каким-то ее принципиальным недостатком. Недостаток этот заключается в том, что в обычном подходе к теории интерпретации совершенно игнорируется наличие помех в самом широком смысле этого слова.

\* На это обратил мое внимание Ю. В. Линник при обсуждении работы.

\*\* В написании  $\varphi_\rho(\mathbf{r})$  мы обозначаем через  $\mathbf{r}$  переменные координаты геофизического поля (например пространственные координаты).

2. С самого начала будем предполагать, что в измеренном поле (сигнале), которое обозначим через  $\psi(\mathbf{r})$ , есть поле (сигнал) с полезной  $\varphi$ -информацией и помехи  $n(\mathbf{r})$  с мешающей  $n$ - информацией:

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi_\rho(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Остановимся несколько подробнее на понятии «помехи». Для этого необходимо уточнить постановку задачи, стоящей перед геофизическим методом. Совершенно естественно, что ее можно сформулировать следующим образом: определить из данного класса сообщений  $\rho_i$ , где число различных сообщений конечно ( $i = 1, 2, \dots, I$ ), то сообщение  $\rho_j$ , которое соответствует измеренному полю (сигналу)  $\psi(\mathbf{r})$ . Уже тот факт, что мы ограничили множество (класс) интерпретируемых сообщений (а это принципиально необходимо), приводит к тому, что неконтролируемое влияние всех остальных неинтерпретируемых источников сообщений необходимо включить в помехи. Кроме того мы включаем в помехи неконтролируемую часть, обусловленную инструментальными ошибками измерения, а также погрешностями, которые возникнут при обработке  $\psi(\mathbf{r})$ .

Поскольку измеренное поле  $\psi(\mathbf{r})$  отличается от  $\varphi_\rho(\mathbf{r})$ , то по данному полю  $\psi(\mathbf{r})$  уже нельзя однозначно указать соответствующее сообщение  $\rho$ . Максимум, что можно сделать, не прибегая к догадкам (которые разрушают информацию), — это определить вероятность сообщения  $\rho$  при измеренном поле  $\psi(\mathbf{r})$ . Так как одно-однозначные преобразования не меняют количества информации (информационно бессодержательны), то задача интерпретации, очевидно, сводится к возможному сохранению  $\rho$ -информации и разрушению  $n$ -информации посредством необратимого преобразования над полем  $\psi(\mathbf{r})$ .

3. Предположим, что помехи являются однородными, т. е. значения  $n(\mathbf{r}_k)$  при разных  $k$  \* статистически независимы и распределение  $p_1(n(\mathbf{r}_k))$  одинаково при различных  $k$  \*\*. Тогда на основании теоремы Бейеса и определения (3) получаем искомый результат <sup>(6, 7)</sup>:

$$p_\psi(\rho_i) = ap(\rho_i) p_1(n) = ap(\rho_i) \prod_k p_1(\psi(\mathbf{r}_k) - \varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}_k)), \quad \sum_i p_\psi(\rho_i) = 1, \quad (4)$$

где  $p_\psi(\rho_i)$  — апостериорная вероятность сообщения  $\rho_i$  при измеренном поле  $\psi(\mathbf{r})$  (т. е. искомый результат интерпретации);  $p(\rho_i)$  — априорная вероятность сообщения  $\rho_i$ ;  $p_1(n) = p_{\rho_i}(\psi)$  — функция правдоподобия;  $a$  — нормировочная постоянная. Основной результат (4) состоит в выделении множителя  $p(\rho_i)$ , который не зависит от  $\varphi_{\rho_i}(\mathbf{r})$  и  $\psi(\mathbf{r})$ , определяя тем самым вероятность сообщения  $\rho_i$  до применения данного геофизического метода, так что, например, множитель  $p(\rho_i)$  отражает предварительные геологические представления или результаты интерпретации, полученные на основании других геофизических методов.

4. Как было показано в предыдущем пункте, если бы распределение помех  $p_1(n)$  было известно, то результат интерпретации было бы легко найти согласно (4). Однако обычно распределение помех  $p_1(n)$  полностью неизвестно, известны бывают лишь некоторые его характеристики.

Допустим, что нам известны первые  $m$  моментов распределения  $p_1(n)$ :

$$\int_{N_1}^{N_2} p_1(n) dn = 1, \quad \int_{N_1}^{N_2} np_1(n) dn = \varepsilon_1, \quad \int_{N_1}^{N_2} n^m p_1(n) dn = \varepsilon_m. \quad (5)$$

Тогда легко найти такое распределение  $p(n)$ , которое, будучи нормировано на  $m$  моментов согласно (5), обращает в максимум количество

\* Мы явно тем самым учитываем, что измерения ведутся в конечном числе точек.

\*\* Это предположение отнюдь не ограничивающее, ибо однородные помехи наиболее опасны. Естественно, что при более точном подходе надо учесть корреляционные характеристики помех.

*n*-информации (8):

$$I\{n\} = - \int_{N_1}^{N_2} p(n) \log p(n) dn. \quad (6)$$

Решая соответствующую вариационную задачу, получаем \*:

$$p(n) = \exp \{ \lambda_0 + \lambda_1 n + \dots + \lambda_m n^m \}. \quad (7)$$

Выбирая тогда в (4)  $p_1(n)$  в виде (7), получаем

$$p_\psi(\rho_i) = ap(\rho_i) \exp \left\{ \sum_k (\lambda_1 [\psi(\mathbf{r}_k) - \varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}_k)] + \dots + \lambda_m [\psi(\mathbf{r}_k) - \varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}_k)]^m) \right\}. \quad (8)$$

Результат (8) определяет минимальное количество информации в  $\psi(\mathbf{r})$ , относительно  $\rho$  при заданных характеристиках (5) распределения  $p_1(n)$ .

5. Рассмотрим несколько основных вариантов.

1) Пусть известна только нормировка  $p_1(n)$ :

$$\int_{N_1}^{N_2} p_2(n) dn = 1, \quad (9)$$

т. е. относительно помех практически ничего не известно. В этом случае из (7), (8) получаем

$$p_\psi(\rho_i) = \frac{a}{N_2 - N_1} p(\rho_i) = a_1 p(\rho_i), \quad (10)$$

т. е. совершенно естественный результат — геофизический эксперимент ничего не добавляет к априорным (геологическим) представлениям.

2) Пусть известно также среднее значение помех:

$$\int_{N_1}^{N_2} p_1(n) dn = 1; \quad \int_{N_1}^{N_2} np_1(n) dn = \varepsilon. \quad (11)$$

Тогда на основании (7), (8) получаем, очевидно:

$$p_\psi(\rho_i) = a_1 p(\rho_i) \exp \left\{ -\lambda_1 \sum_k \varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}_k) \right\}, \quad (12)$$

т. е. в этом случае результат интерпретации уточняет априорные представления, однако только на основании теоретических представлений ( $\varphi_{\rho_i}(\mathbf{r})$ ), а не на основании результатов эксперимента ( $\psi(\mathbf{r})$ ).

3) Наконец, пусть относительно помех известна также дисперсия:

$$\int_{N_1}^{N_2} p_1(n) dn = 1; \quad \int_{N_1}^{N_2} np_1(n) dn = \varepsilon; \quad \int_{N_1}^{N_2} n^2 p_1(n) dn = \sigma^2. \quad (13)$$

В этом случае на основании (7), (8) легко получаем

$$p_\psi(\rho_i) = a_1 p(\rho_i) \exp \left\{ -\lambda_1 \sum_k \varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}_k) + \lambda_2 \sum_k \varphi_{\rho_i}^2(\mathbf{r}_k) \right\} \times \exp \left\{ -2\lambda_2 \sum_k \psi(\mathbf{r}_k) \varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}_k) \right\}. \quad (14)$$

\*  $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_m$  — постоянные, определяемые из (5).

Интерпретация в этом случае состоит из: а) геологической (член  $p(\rho_i)$ ); б) теоретической (первая экспонента, зависящая только от  $\varphi_{\rho_i}(\mathbf{r})$ ); в) теоретической обработки результатов эксперимента (вторая экспонента, зависящая как от  $\psi(\mathbf{r})$ , так и от  $\varphi_{\rho_i}(\mathbf{r})$ ). Таким образом, мы действительно показали, что интерпретация геофизических исследований есть комплексная геолого-геофизическая.

Из (14) очевидно, что необходимо знание по крайней мере второго момента распределения помех, чтобы результат эксперимента ( $\psi(\mathbf{r})$ ) уточнял в интерпретации априорные (геологические) представления.

6. Включим в рассмотрение информационной теории интерпретации комплексирование геофизических методов. Суть комплексирования проявляется в том, что результат интерпретации одного геофизического метода ( $p_{\psi_i}(\rho_i)$ ) может быть использован в качестве априорной вероятности для другого метода:

$$p_{\psi_2}(\rho_i) = ap(\rho_i) \exp \left\{ \sum_k [(\lambda_1^{(1)} [\psi_1(\mathbf{r}_k) - \varphi_{\rho_i}^{(1)}(\mathbf{r}_k)] + \lambda_1^{(2)} [\psi_2(\mathbf{r}_k) - \varphi_{\rho_i}^{(2)}(\mathbf{r}_k)]) + \dots + (\lambda_m^{(1)} [\psi_1(\mathbf{r}_k) - \varphi_{\rho_i}^{(1)}(\mathbf{r}_k)]^m + \lambda_m^{(2)} [\psi_2(\mathbf{r}_k) - \varphi_{\rho_i}^{(2)}(\mathbf{r}_k)]^m)] \right\}, \quad (15)$$

т. е. результаты интерпретации одного метода уточняют результаты интерпретации другого геофизического метода.

Именно комплексирование геофизических методов позволяет получать достоверные результаты интерпретации при малой достоверности результатов интерпретации отдельных методов.

7. Выделим теперь учет в интерпретации физических свойств геологических объектов. А именно, поскольку геофизическое поле пропорционально концентрации источников  $C$ , то формулы (3), (8) переходят в формулы.

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= C\varphi_{\rho}(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}); \\ p_{\psi}(\rho_i) &= ap(\rho_i) \int p_{\rho_i}(C) \exp \left\{ \sum_k (\lambda_1 [\psi(\mathbf{r}_k) - C\varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}_k)] + \dots + \lambda_m [\psi(\mathbf{r}_k) - C\varphi_{\rho_i}(\mathbf{r}_k)]^m) \right\} dC, \end{aligned} \quad (16)$$

где функция  $p_{\rho_i}(C)$  и определяет так называемые физические свойства геологических объектов.

8. Изложенная выше информационная теория интерпретации геофизических исследований позволяет также сравнивать между собой различные (обычные) методы интерпретации, учитывая, что различным методам интерпретации в информационной схеме соответствуют различные сигналы  $\varphi_{\rho}(\mathbf{r})$  для одного и того же источника сообщения  $\rho$ .

9. Мы привели выше вкратце схему информационной теории интерпретации геофизических исследований. Основным результатом является получение алгоритма информационной теории интерпретации, который можно реализовать вычислительным устройством с памятью ( $\varphi_{\rho}(\mathbf{r})$ ).

Фактически полученные результаты — это результаты общей информационной теории наблюдения.

В заключение приношу благодарность проф. Ю. В. Линнику и проф. А. С. Семенову за обсуждение работы и ценные замечания.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
разведочной геофизики

Поступило  
14 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Халфин, Курс лекций в Ленинградском государственном университете в 1956—1957 гг. (в печати). <sup>2</sup> Л. А. Халфин, Докл. на секции теории информации Всесоюзной научной сессии, посвященной Дню радио, М., 1957. <sup>3</sup> С. Кильбас, Ann. Math. Stat., **23**, 88 (1952). <sup>4</sup> С. Кильбас, Ann. Math. Stat., **25**, 745 (1954). <sup>5</sup> D. V. Lindley, Ann. Math. Stat., **28**, 986 (1957). <sup>6</sup> Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, М., 1954. <sup>7</sup> Ф. М. Вудворд, Теория вероятностей и теория информации с применением в радиолокации, М., 1955. <sup>8</sup> R. E. Shannon, W. Weaver, The Mathematical Theory of Communication, Illinois, 1949.

К. Н. НЕСИС

**ФАРЕРО-ИСЛАНДСКИЙ ПОРОГ КАК ЗООГЕОГРАФИЧЕСКАЯ  
ГРАНИЦА ДЛЯ ДОННОЙ ФАУНЫ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 14 VI 1958)

Фареро-Исландский порог — одно из звеньев цепи погруженных под воду горных хребтов, отделяющих собственно Северную Атлантику от Норвежского и Гренландского морей. Роль его как резкой границы, отделяющей арктическую фауну Норвежского моря от тепловодной фауны глубин Атлантического океана, выяснилась после работы экспедиций на судах «Фёринген» (1876—1878 гг.) и «Ингольф» (1895—1896 гг.). Последняя экспедиция исследовала порог довольно детально, но результаты ее фаунистических работ опубликованы еще не полностью. Затем порог посещали суда «М. Сарс», «Армауэр Хансен» и др., но полного обследования порога они не производили. Поэтому о донной фауне порога известно было немного. В частности, неясной была ее зоогеографическая принадлежность (1—6, 17, 18).

Гидрологических данных до настоящего времени было также недостаточно для решения этого вопроса. Полярный институт морского рыбного хозяйства и океанографии (ПИИР) предпринял детальное исследование порога, на судах «Севастополь» летом 1955 г. и «Россия» летом 1956 г. Результаты этого исследования представляются в следующем виде (7—10). Протяжение порога между краями островных отмелей Фарер и Исландии 160 миль, ширина его в средней части 70—80 миль. Поверхность его относительно ровная, обработана морской и ледниковой абразией; преобладающие глубины над порогом 400—500 м, центральная часть его несколько приподнята, над ней возвышаются отдельные более высокие вершины. На глубинах около 500 м поверхность порога переходит в склоны, довольно плавно опускающиеся к глубинам Атлантики и Норвежского моря. Распределение осадков мозаично. Основная часть порога занята илистым песком, вдоль восточного его склона идет полоса песчанистого ила, западный склон и островные отмели Фарер и Исландии заняты песчаными грунтами. На гребень порога несколькими струями поступают теплые атлантические воды в виде Ирмингерова течения и ветви, огибающей с севера Фарерские острова, и холодные воды Восточно-Исландского течения и глубин Норвежского моря. Температура атлантических вод 7—7,5°, соленость 35,25%, холодных вод соответственно 0,5° и 34,9%. В результате смешения атлантических вод с холодными глубинными водами Норвежского моря над порогом образуются более плотные воды, сползающие по южному склону порога на большие глубины Атлантики. Термические условия на самом пороге определяются взимным расположением теплых и холодных струй и интенсивностью поступления водных масс с севера или с юга.

Донная фауна была собрана в 1955 г. на 48 станциях тралом Сигсби, в 1956 г. на 14 станциях тралом Сигсби и на 3 станциях тралом Сигсби и дночерпательем «Океан»; кроме того был собран прилов донных животных из 92 промысловых тралов. Были также использованы материалы рейса судна «Профессор Сомов» (12 проб тралом Сигсби), собранные З. И. Кобяковой летом 1955 г., результаты обработки которых хранятся в картотеке ПИИР. Всего, таким образом, мы имели материал со 169 станций.

Видовой состав донной фауны весьма богат — около 500 видов, причем

из многих групп (губки, мшанки и т. п.) определялись лишь самые характерные формы. Наиболее богато представлены моллюски (107 видов) и локожие (62 вида), ракообразные (78 видов, в том числе 31 вид амфипод и 26—десмогиги), полихеты (62 вида), пантоподы (17 видов).

Донная фауна порога состоит из трех зоogeографических групп: арктической, арктическо- boreальной и boreальной.

Арктическо- boreальные виды весьма многочисленны и распространены по всей акватории порога. Условия существования boreальных и арктических видов на пороге характерны прежде всего резким, по сравнению с обычными, расширением температурных границ обитания. В Баренцевом море boreальные виды весьма редко встречаются при температуре воды ниже  $+1^{\circ}$ . Что же касается арктических видов, то они встречаются при температурах до  $3-4$ , даже  $5^{\circ}$ , однако только на мелководьях, в условиях высокого летнего прогрева, но низких среднегодовых температур; на глубинах более 200 м они также почти не переходят изотерму  $+1^{\circ}$  (<sup>11-13</sup>). На Фареро-Исландском пороге как арктические, так и boreальные формы встречаются при свершенно, казалось бы, не свойственных им температурах. Так, арктическая морская лилия *Poliometra prolixa* встречается при температуре до  $7,2^{\circ}$ , пантопода *Colossendeis angusta* и морская звезда *Lophaster furcifer* до  $6,5^{\circ}$ , лилия *Helio metra glacialis* и звезда *Hymenaster pellucidus* до  $3,4^{\circ}$  из boreальных форм оphiура *Gordonocephalus lamarki* встречается при температуре до  $-0,4^{\circ}$ , моллюск *Astarte sulcata* и еж *Brisaster fragilis* до  $-0,2^{\circ}$ , креветка *Pontophilus norvegicus* до  $-0,1^{\circ}$  и т. д. Средние температуры встречаемости многих арктических видов по сравнению с Баренцевым морем резко повышены: у *Hymenaster pellucidus*  $1,0^{\circ}$ , против  $0,2^{\circ}$  в Баренцевом море (<sup>12</sup>), у *Poliometra prolixa*  $2,0^{\circ}$  против  $0,2^{\circ}$ , у *Helio metra glacialis*  $0,7^{\circ}$  против  $0,2^{\circ}$ , у *Lophaster furcifer*  $2,7^{\circ}$  против  $-0,5^{\circ}$  и т. д. *Lophaster furcifer*, встречающийся на пороге при температуре до  $6,5^{\circ}$ , а в Баренцевом море максимум до  $3^{\circ}$  распространен по порогу настолько широко, что приближается к арктическо- boreальным видам. Это же относится и к таким арктическим видам, как изогда *Arcturus baffini*, пантоподы *Nymphon robustum* и *N. spinosum*, которые встречаются до температур  $6,3-6,9^{\circ}$  (средние температуры встречаемости соответственно  $2,2$ ;  $1,7$  и  $2,9^{\circ}$ ), а также к некоторым boreальным видам, например, к креветке *Sabinea sarsi* (встречается при температурах  $-0,2$  до  $6,6^{\circ}$ , в среднем,  $1,9^{\circ}$ ).

В то же время некоторые широко распространенные в Баренцевом море эвритеческие виды, как *Ctenodiscus crispatus* и *Astarte crenata*, в районе Фареро-Исландского порога являются прекрасными показателями холодных вод Восточно-Исландского течения.

Причина этих изменений — большие горизонтальные перемещения зоны стыка теплых и холодных вод в результате меняющейся от года к году напряженности Ирмингерова и Восточно-Исландского течений. Естественно, что различная потенциальная эвритеческость отдельных видов играет решающую роль в их распределении в столь изменчивых условиях.

Из изложенного ясно, что судить о зоogeографической принадлежности того или иного участка порога по отдельным находкам показательных видов невозможно. Хорошие результаты дает, однако, подсчет соотношения количества арктических и boreальных видов на отдельных станциях (при этом арктическо- boreальные и другие широко- распространенные виды в расчет не принимаются). Полученные таким методом данные (<sup>14</sup>, <sup>15</sup>, <sup>17</sup>) немногим уступают наиболее точному подсчету на основании соотношения биомасы представителей отдельных зоogeографических групп.

Для такого подсчета мы использовали данные о распределении в районе порога 103 наиболее показательных видов: 36 арктических и 67 boreальных. Результаты подсчета хорошо совпадают с распределением течений. В зоне действия Восточно-Исландского течения boreальные воды полностью отсутствуют, в зоне действия Ирмингерова течения и Северо-Фарерского

етви отсутствуют арктические виды, а в узкой полосе между ними на-  
людаются как те, так и другие виды (рис. 1).

Сравнение наших результатов с аналогичными данными по Баренцеву другим морям (<sup>6, 11, 14-16</sup>) и др.) позволяет сделать следующий вывод. Борео-арктическая область (= субарктическая, в смысле А. Аппелёфа К. М. Дерюгина) как самостоятельная область не существует, однако бореальная и арктическая области имеют между собой резкой границы, а плавно переходят друг в друга. В переходной полосе встречаются как бореальные, так и арктические виды; видов, свойственных только этой полосе, не существует. Ширина переходной полосы различна; она очень узка в районах резкой смены фауны (Фареро-Исландский порог, западное побережье Атлантики у Ньюфаундленда, айон о. Медвежьего) и довольно широка в районах постепенной смены фауны (юго-западная часть Баренцева моря, Чукотское море)\*. Конфигурация этой полосы определяется не глубиной, а распределением тепловых и ходовых течений.

из числа любопытных и зоогеографическом отношении находок на пороге можно отметить практическую пантополу *Nym-*

honschimkevistchi Los. — Los., известную ранее лишь из морей Советской Арктики; амфиподу *Unciola crassipes* Hansen, находимую до сих пор в Заффиновом заливе и Девисовом проливе; тепловодного моллюска *Siphonidellus* Friele, попадающегося нам довольно часто и в немалых количествах, ранее не известного из вод Исландии, и очень редкую морскую звезду *Tremaster mirabilis* Verrill., известную лишь у берегов Новой Шотландии, Чорвегии и о. Медвежьего.

Полярный научно-исследовательский институт  
морского рыбного хозяйства и океанографии  
им. Н. М. Книповича

Поступило  
16 V 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. Appelofs, в кн. J. Miggay, J. Hjort, *The Depths of the Ocean*, London, 1912. <sup>2</sup> H. Broch, *Mitt. Zool. Mus. Berlin*, 19 (1933). <sup>3</sup> S. Ekmann, *Tiergeographie des Meeres*, Leipzig, 1935. <sup>4</sup> G. Schott, *Geographie des Atlantischen Ozeans*, Hamburg, 1942. <sup>5</sup> Е. Ф. Гурьянова, Бокоплавы морей СССР и сопредельных вод, М.—Л., 1951. <sup>6</sup> Л. А. Зенкевич, Фауна и биология продуктивности моря, М., 1, 1951; 2, 1947. <sup>7</sup> В. М. Литвин, Аннотации к работам, выполн. ВНИРО, 1955 г., сборн. 90 (1956). <sup>8</sup> А. Г. Кисляков, там же, сборн. 5, 63 (1957). <sup>9</sup> П. С. Виноградова, там же, сборн. 5, 60 (1957). <sup>10</sup> П. С. Виноградова, А. Г. Кисляков, В. М. Литвин, Л. С. Пономаренко, Тр. ПИНРО, 11 (в печати). <sup>11</sup> R. W. Blacker, Fish. Invest., ser. 11, 20, № 10 (1957). <sup>12</sup> А. А. Шорыгин, Тр. Морск. научн. инст., 3, 4 (1923). <sup>13</sup> И. И. Месяцев, Тр. ГОИН, 1, 1 (1931). <sup>14</sup> Т. С. Перамент, Тр. Мурманск, биол. ст., 3 (1957). <sup>15</sup> З. А. Филатова, Тр. ПИНРО, 1938). <sup>16</sup> В. А. Броцкая, Л. А. Зенкевич, Тр. ВНИРО, 4 (1939). <sup>17</sup> З. А. Филатова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 20 (1957). <sup>18</sup> З. А. Филатова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 23 (1957).

\* Граница между бореальной и арктической областями проходит в атлантическом секторе от берегов Ньюфаундленда через Дэвисов пролив, Южную Гренландию, Датский пролив, Фарер-Исландский порог, Шетландские острова, по материковому склону Норвежского моря до юго-западной части Баренцева моря; в тихоокеанском секторе — в южной части Чукотского моря.

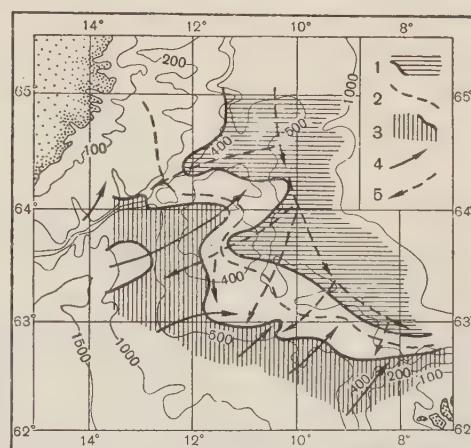


Рис. 1. Распределение boreальных и арктических животных на Фареро-Исландском пороге. 1 — boreальные виды отсутствуют, 2 — boreальных видов столько же, сколько арктических, 3 — арктические виды отсутствуют; 4 — направление теплых течений, 5 — направление холодных течений

А. И. САВИЛОВ

ПЛЕЙСТОН ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 3 VI 1958)

Одним из разделов комплекса океанологических исследований на экспедиционном судне «Витязь» в Тихом океане является изучение плейстона — экологически своеобразной группы животных, обитающих на поверхности океана, на разделе вода—воздух. В состав океанического плейстона входят животные самых различных систематических групп — *Siphonophora*, *Actinia*, *Gastropoda*, *Nudibranchiata*, *Isopoda*, *Decapoda*, *Cirripedia*, *Insecta* и др. Кроме сифонофор и насекомых все это — представители типично донных животных, которые в процессе эволюции покинули дно и перешли к жизни на поверхности воды океана. Многие из них претерпели при этом существенные биологические и морфологические изменения. Отличительной особенностью плейстональных животных является то, что вся их жизнь и распространение связаны непосредственно не только с водой, но и с воздушной средой. Установлено, что между различными видами плейстональных животных существуют определенные трофические биотопические связи, что различные виды этих животных связаны друг с другом в единый фаунистический комплекс, который занимает определенное пространство — определенную площадь поверхности океана с более или менее постоянными и достаточно четко выраженными границами (<sup>1, 2</sup>). Все это позволяет рассматривать океанический плейстон как общий большой биоценоз (или несколько биоценозов), а поверхность океана — как его биотоп и как особую зону жизни.

Вопросы биогеографии океанического плейстона почти совсем не разработаны. В литературе накопилось немало сведений по систематике, анатомии, биологии и встречаемости в различных частях океана плейстоночных животных, однако все эти исследования посвящены только отдельным видам или отдельным систематическим группам животных.

Во время плавания «Витязя» в Тихом океане с 28 VI 1957 г. по 25 II 1958 впервые были проведены систематические (на каждой станции маршрут наблюдения за составом плейстона). Маршрут «Витязя» охватил значительную область океана, расположенную западнее меридиана 173° з. д. Состав плейстона произведен на 264 станциях. Облов поверхности океана проводился специально сконструированным «плейстонным траалом», который позволил улавливать не только взрослые, но и личиночные стадии плейстональных животных.

В большем или меньшем количестве плейстон был встречен на всех станциях маршрута. При этом на протяжении меридиональных разрезов были обнаружены изменения видового, количественного и возрастного состава плейстональных животных. Резкие изменения наметились в распространении сифонофоры *Velilla lata*, обладающей особым выростом пневматофора — высоко приподнятым над поверхностью воды «парусом», при помощи которого животное, используя ветер, передвигается по поверхности воды. *V. lata*, представленная в Тихом океане двумя экологическими формами — с право- и левоориентированным парусом, является одной из

наиболее массовых форм плейстона. Этот вид в значительной мере определяет присутствие в плейстоне других животных, поскольку служит для них пищей и субстратом для прикрепления молоди и яиц. В некоторых районах океана были встречены локальные скопления взрослых парусников в огромных количествах. В одних случаях в этих скоплениях значительно преобладали особи с парусом, ориентированным влево (*Velella-NW*), в других случаях — вправо (*Velella-SW*).

От ориентации паруса и от ряда других особенностей конструкции животного, зависит направление движения сифонофоры под действие ветра. Плоскость S-образно изогнутого паруса, большая ось овального зонтика и опорная пластиинка пневматофора с подводным рядом щупалец расположены друг относительно друга под определенными углами. Это приводит к тому, что под воздействием ветра животное (периодически поворачиваясь вокруг своей оси на  $180^\circ$ ) постоянно стремится принять на поверхности воды такое положение, при котором большая ось зонтика (*umbrella*) оказывается установленной под острым углом к линии ветра. При этом рабочей, или набирающей ветер, частью паруса оказывается главным образом изгиб его подветренной половины. В таком положении животного на поверхности воды, когда функцию главной силы тяги берет на себя подветренная часть паруса, давящие силы ветра распределяются так, что особи с различной ориентацией паруса передвигаются (составляющая этого передвижения) вправо или влево от направления ветра и, благодаря действию силы *T*, — несколько на ветер (рис. 1). Эти особенности строения и движения парусников в значительной мере определяют особенности их географического распространения и служат приспособлением для сбрасывания массовых скоплений размножающихся особей в определенных районах океана. Образование таких скоплений в период размножения вызвано особыми условиями жизни их медузоидной стадии развития в глубинных слоях воды.

Под действием ветров, сохраняющих длительное время одно и то же направление, велеллы с различной ориентацией паруса оказываются далеко разобщенными друг от друга и образуют скопления в различных климатических зонах океана или в различных водных массах. В таком случае разным экологическим формам парусников сопутствуют разные виды других плейстонных животных, и на поверхности океана возникают самостоятельные фаунистические комплексы или плейстонные биоценозы.

Предварительная обработка сборов плейстона позволяет выделить в обследованной части океана пять различных фаунистических комплексов, отличающихся друг от друга видовым составом плейстона и экологическими формами руководящего вида — *Velella lata*. В распространении этих комплексов наметилась определенная связь с распределением различных систем океанических течений и с направлением преобладающих ветров. В общей схеме последовательность смены фаунистических комплексов плейстона носит широтный характер и сводится к следующему.

Северная граница распространения тропического плейстона в западной половине Тихого океана проходит по линии северной субполярной зоны конвергенции. В области распространения Куросио и Северного тихоокеанского течений развит биоценоз, руководящими видами которого являются *Velella lata-NW*, *Lepas fascicularis* и *Janthina janthina* (рис. 2). В плейстоне присутствуют также в большом количестве другие виды, среди кото-

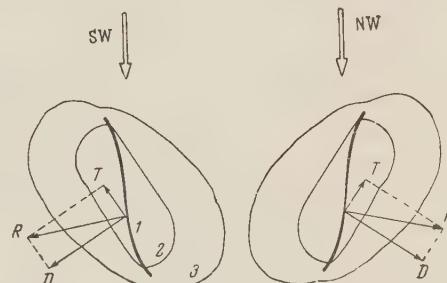


Рис. 1. Схема распределения сил, действующих на парус *Velella* (особи с ориентацией паруса SW и NW). *R* — равнодействующая сил давления ветра, *T* — сила тяги, *D* — сила дрейфа, 1 — парус, 2 — опорная пластиинка пневматофора, 3 — зонтик (*umbrella*)

рых наиболее многочисленны *Glaucus lineatus*, *Physalia* sp., *Idothea metallica*. Взрослые, половозрелые особи парусников образуют особенно большие скопления вдоль северной границы биоценоза. В западных районах биоценоза и вдоль его южной границы парусники представлены главным образом молодью и многочисленными личинками в стадии *Rataria*. Ареал биоценоза занимает область, в которой господствуют ветры западных

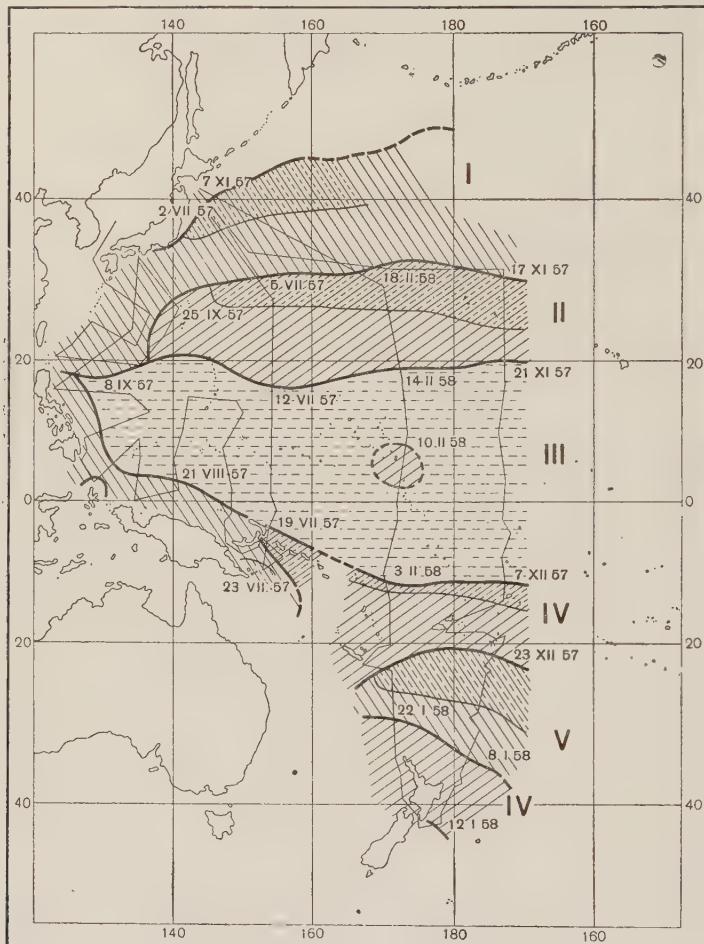


Рис. 2. Плейстоные биоценозы западной части Тихого океана. I — биоценоз *Velella*-NW, II — *Velella*-SW, III — *Porpita*, IV — *Velella*-SW, V — *Velella*-NW. Дополнительная пунктирная штриховка — районы скопления взрослых особей *Velella*. Тонкие линии — маршрут «Витязь»

направлений, отклоняющие движение парусников влево. Отсюда становится понятной концентрации взрослых особей *Velella*-NW вдоль северной границы биоценоза.

Претерпевая некоторые изменения в видовом составе, этот биоценоз по течению Минданао распространяется неширокой полосой от Филиппинских островов на юг к Молуккским островам и далее на восток к северным берегам Новой Гвинеи.

В обширной области северной субтропической зоны конвергенции и северной окраины пассатного течения распространен биоценоз, руководящими видами которого оказываются *Velella lata*-SW, *Janthina prolongata* и *Halobates* sp. Взрослые особи парусника концентрируются вдоль северной границы биоценоза; молодь и личинки особенно многочисленны в за-

ладной части — в районе островов Волкано, где оба биоценоза как бы сливаются друг с другом. Концентрация взрослых парусников вдоль северной границы биоценоза обусловлена воздействием господствующих здесь северо-восточных и восточных ветров, которые отклоняют движение *Velella*-SW вправо — к северным границам субтропической зоны конвергенции. Распространению их далее на север, в область распространения предыдущего биоценоза, препятствуют господствующие там ветры обратного (западного) направления.

В обширной области, занятой южной окраиной северного пассатного течения и экваториальным противотечением плейстона значительно обеднен (в период плавания «Витязя» наблюдалось значительное смещение границ экваториального противотечения к югу и особенно к северу). Для распространенного здесь биоценоза характерно отсутствие сколько-нибудь значительных скоплений *Velella*. Руководящая роль в биоценозе переходит к сифонофоре *Rorippa*, лишенной специальных приспособлений к движению под действием ветра, *Halobates* и молоди *Janthina* типа *exigua*.

В южном полушарии обе экологические формы парусника появляются снова в огромном количестве. Им сопутствуют, с одной стороны, виды уже встреченные на севере и, с другой стороны, новые виды, по-видимому свойственные только южному полушарию.

С южным пассатным течением связано распространение биоценоза, в котором руководящая роль принадлежит *Velella lata*-SW, *Janthina* типа *palau*-ida, *J. janthina* и *Halobates* sp. Для биоценоза характерно присутствие *Recluzia* (сем. *Janthinidae*), отсутствующей в северном полушарии. С пассатным течением биоценоз распространяется на запад к Соломоновым островам и на юго-запад — в Тасманово море, откуда по пути Восточно-австралийского течения — к северным и северо-восточным берегам Новой Зеландии. Взрослые особи *Velella*-SW под воздействием пассатных ветров концентрируются вдоль северной границы биоценоза (были встречены у островов Самоа и Соломоновых).

К югу от островов Тонга и Фиджи, в области южной субтропической зоны конвергенции, значительная площадь поверхности океана занята биоценозом, руководящими видами которого являются *Velella lata*-NW, *Physalia utriculus*, *Janthina janthina* и *Lepas fascicularis*. Концентрацию в этом районе *Velella*-NW, взрослые особи которой образуют массовые скопления вдоль северной границы биоценоза, обусловливают господствующие над Новой Зеландией западные ветры. В свою очередь, пассатные ветры обратного направления препятствуют их дальнейшему распространению на север. По всей вероятности этот биоценоз распространяется далее на восток вдоль северной границы холодного течения Западного дрейфа, которая является южной границей распространения тропического плейстона в Тихом океане.

В распространении экологических форм *Velella lata* и некоторых массовых видов плейстонных животных (*Lepas fascicularis*, *Janthina janthina* и *J. prolongata*) намечается биполярность. Проведенные наблюдения ставят вопрос о возможности биogeографического районирования поверхности океана по составу плейстона.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
31 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Савилов, ДАН, 110, № 3 (1956). <sup>2</sup> Б. М. Медников, Природа, № 3 (1957).

Ю. И. СОРОКИН и О. И. КОБЛЕНЦ-МИШКЕ

ПЕРВИЧНАЯ ПРОДУКЦИЯ ЯПОНСКОГО МОРЯ И ЧАСТИ  
ТИХОГО ОКЕАНА, ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К ЯПОНИИ, ВЕСНОЙ 1957 г.

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 5 VI 1958)

В апреле — июне 1957 г. в Японском море и в части Тихого океана, прилегающей к Японии, проходил 24-й рейс научно-исследовательского судна Института океанологии Академии наук СССР «Витязь». В продолжение всего

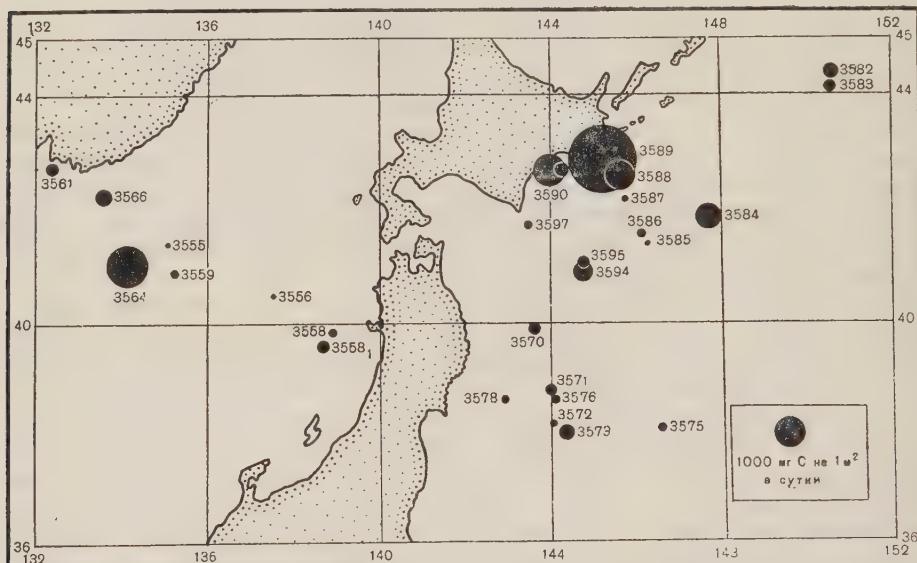


Рис. 1. Первичная продукция Японского моря и части Тихого океана, прилегающей к Японии, весной 1957 г. (Цифры на карте — №№ станций)

рейса производилось измерение первичной продукции в столбе воды под  $1 \text{ m}^2$  поверхности моря радиоуглеродным методом по схеме, разработанной на Рыбинском водохранилище (1) и проверенной на море в этом рейсе.

На основании результатов предварительной качественной обработки фитопланктона, произведенной В. В. Зерновой, можно составить фитогеографическую характеристику исследованной акватории. Район исследований можно разбить на четыре участка: I — западная часть Японского моря, II — его восточная часть, III — район Тихого океана, расположенный к северу от  $40^\circ$  с. ш., IV — район Тихого океана, расположенный к югу от  $40^\circ$  с. ш.

I район — воды холодного приморского течения и халистатической области Японского моря — населен аркто- boreальными и boreальными формами. Во II районе — теплом Цусимском течении — были встречены наряду с boreальными тропические виды. III район — северный район Тихого океана — лежал в зоне смешения вод разного происхождения: хо-

лодного течения Ойясио, воды, пришедшей из Охотского моря и субарктической водной массы. Этот район характеризовался пестрым распределением температуры и солености по горизонтали и вертикали. В некоторых местах были встречены «холодные пятна» — места выхода на поверхность глубинных вод. Фитопланктон в этом районе был представлен аркто- boreальными и boreальными формами. На станциях, расположенных у о. Хоккайдо, получили массовое развитие неритические виды — такие, например, как *Thalassiosira Nordenskiöldi*.

В IV (южном) районе Тихого океана — происходило смешение течений Куросио и Сангарского. На глубинах ниже трофогенного слоя наблюдалось влияние Ойясио. Здесь преобладали представители фитопланктона, характерные для смешанной зоны. На двух восточных станциях, взятых в Куросио, преобладал тропический фитопланктон.

Некоторые результаты по определению продукции и условия, в которых они были получены (по данным гидрологического отряда), приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ станицы	Первичная продукция		Содержание фосфатов на глубинах 0—100 м (Р, мг/м³)	Глубина залегания слоя скачка плотности (м)	Градиент плотности воды в слое скачка $\times 10^3$	Наружная освещенность около 12 час. дня (лк)
	за сутки на поверхности, (С, мг/л)	в столбе воды под 1 м² поверхности (С, г/м³)				
3554	0,00032	0,0063	н. д.***	Скачка	нет*	63600
3555	0,00013	0,0025	» »	»	»	29700
3556	0,0004	0,0068	» »	25—35	6	20700
3558	0,0076	0,115	» »	н. д.	13500	
3559	0,0018	0,032	» »	0—10	22	16700
3561	0,0062	0,137	» »	35—45	9	н. д.
3564	0,12	1,9	» »	н. д.	24400	
3566	0,014	0,2	» »	0—10	17	н. д.
3570	0,014	0,15	10—30	50—75	9	18100
3571 <sub>1</sub>	0,023	0,14	10—40	10—25 и 35—75	5 и 8	34400
3571	0,003	0,11		н. д.		30600
3572	0,0018	0,035		» »		41600
3573	0,0057	0,19		» »		34100
3576	0,0008	0,028	0—2	10—30	15	15100**
3578	0,0006	0,03	н. д.	10—35	30	24400
3582	0,012	0,38	60	90—100	8	965**
3583	0,026	0,44	н. д.	75—100	4	28600
3584	0,059	0,71	2—5	н. д.		
3585	0,0006	0,0065	20	Скачка нет		н. д.
3586	0,0046	0,093	20	» »		11500
3587	0,0017	0,056	20—30	» »		11500
3588	0,058	1,36	20—60	10—25	11	11560
3589	0,155	5,1	5—50	10—25 и 35—50	16 и 9	11500
3590	0,013	0,18	4—40	н. д.		9760
3590 <sub>1</sub>	0,247	1,23	5—60	10—25	42	12000
3594	0,037	0,48	н. д.	35—50	20	н. д.
3597	0,007	0,06	90—100	10—35	25	» »

\* Имеется ввиду практическое отсутствие скачка плотности. \*\* Определение освещенности в 17 час. \*\*\* н. д. — нет данных

Первичная продукция колебалась от 2 мг до 5 г органического углерода, синтезированного в столбе воды под квадратным метром поверхности моря за день. Эти цифры несколько завышены, поскольку при измерениях не учитывалась каждый раз поправка на темновую фиксацию углекислоты, которая составляла обычно 1—3% от основной величины.

В западной и центральной частях Японского моря наблюдений были проведены в два срока. Первые измерения, сделанные до весеннего «цветения» моря (станции №№ 3554 и 3555) дали величины 2 и 6 мг С на 1 м². Во второй серии наблюдений, проведенных несколько позже и захвативших

период массового развития фитопланктона (станции №№ 3564 и 3566), первичная продукция составила 200 и 1900 мг С на 1 м<sup>2</sup>.

В восточной части Японского моря, где было также сделано два измерения, были найдены величины 50 и 115 мг на 1 м<sup>2</sup>.

В северном районе Тихого океана, особенно на станциях, расположенных у о. Хоккайдо, продукция была наивысшей. По мере удаления от берега она падала. На океанических станциях величины продукции сильно варьировали, причем наибольшие их значения были обнаружены в «холодных пятнах». Продукция в этом районе колебалась от 6 до 5000 мг С на 1 м<sup>2</sup>.

Южный район Тихого океана отличался наименьшими величинами продукции (30—150 мг С на 1 м<sup>2</sup>).

Различия в продуктивности отдельных районов зависят от ряда причин, часть из которых можно вскрыть, анализируя полученные результаты.

Среди факторов, влияющих на первичную продукцию, наиболее важным и изученным является снабжение фитопланктона биогенными элементами и световой энергией. Косвенно на продукцию влияют некоторые гидрологические условия, в частности условия вертикального перемешивания, которые, в свою очередь, зависят от положения и выраженности слоя скачка плотности.

Разница в условиях минерального питания фитопланктона обусловила, по-видимому, разницу в продукции разных районов. Так, более высокая продукция в Приморском течении и в северном районе Тихого океана по сравнению с Цусимским течением и с южным районом Тихого океана сопровождалась более высокими концентрациями фосфатов (и, следовательно, соединений азота).

Колебания продукции внутри каждого района зависели от других обстоятельств. В северном районе Тихого океана, несмотря на равномерное распределение биогенных элементов продукции на различных станциях резко колебалась. Оказалось, что высокие величины продукции наблюдались лишь на станциях с хорошо выраженным слоем скачка плотности в верхних слоях воды (сравнить, например, станции №№ 3585 и 3588).

Условия освещения, не определяя разницы в продукции отдельных районов, тоже сказывались на результатах отдельных определений. В качестве примера можно назвать станцию № 3590, где продукция ввиду дождливой погоды была сравнительно низкой, несмотря на сильное «цветение» моря.

Измерения на станции № 3590, сделанные на следующий день в условиях более высокой освещенности, дали более высокие результаты. Все остальные условия на этих двух станциях были близкими.

Приведенные в табл. 1 величины по своему порядку близки к величинам, полученным в 19-м и 20-м рейсах «Витязя»<sup>(2, 3)</sup> кислородным методом. В тоже время они колеблются в большей степени, чем полученные Стиман-Нильсеном<sup>(4)</sup> в восточной части Тихого океана с применением другой модификации радиоуглеродного метода. Вероятно, что больший размер колебаний величин первичной продукции, полученный в наших определениях, зависит от более подробного, чем у Стиман-Нильсена, учета вертикального распределения фитопланктона и от того обстоятельства, что в наших опытах экспозиция склянок проводилась не при искусственном освещении, как у Стиман-Нильсена, а при естественном.

В заключение выражаем благодарность В. В. Зерновой и В. С. Малеванову, принимавшим участие в выполнении настоящей работы, и членам гидрологического и химического отрядов 24-го рейса «Витязя», результатами которых мы пользовались при обработке полученных данных.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
5 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. И. Сорокин, Тр. Всесоюз. гидробиол. общ., 7, 271 (1956). <sup>2</sup> В. Г. Борцов, К. В. Беклемишев, ДАН, 104, № 1 (1955). <sup>3</sup> О. И. Кобленц-Мишке, ДАН, 116, № 6 (1957). <sup>4</sup> E. Steemann-Nielsen, A. Jensen, Dan Deep-Sea Exp. round the World, Galathea Report, 1, Copenhagen, 1957.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Г. В. САМСОНОВ и В. С. НЕШПОР

О СВЯЗИ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ГЕКСАБОРИДОВ  
ЩЕЛОЧНО- И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ИХ ЭЛЕКТРОННЫМ СТРОЕНИЕМ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 6 VI 1958)

В настоящее время исследованы параметры термоэлектронной эмиссии почти всех гексаборидов щелочно- и редкоземельных металлов<sup>(1-4)</sup>. На рис. 1 показана по данным<sup>(4)</sup> зависимость работы выхода гексаборидов редкоземельных металлов  $M\text{eB}_6$  от атомного номера их металлических компонентов. Характер этой зависимости можно достаточно удовлетворительно

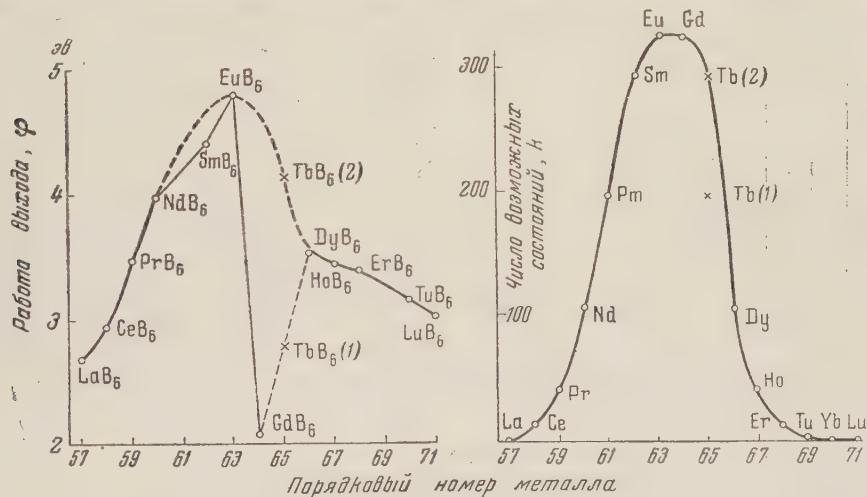


Рис. 1. Зависимость работы выхода электронов из гексаборидов редкоземельных металлов и числа возможных термов от атомного номера

объяснить, исходя из разработанной М. А. Ельяшевичем<sup>(5)</sup> теории строения атомов редкоземельных металлов, а также представлений об электронном строении гексаборидов, развивающихся авторами<sup>(1, 6, 7)</sup> и другими исследователями<sup>(8-10)</sup>. На основании квантовомеханических расчетов<sup>(8-10)</sup> и анализа значений I и II потенциалов ионизации металлических атомов нами было показано\*, что образование гексаборидов связано с двукратной ионизацией атомов металлов и передачей 2 внешних  $s$ -электронов атомом бора для организации 5 ковалентных связей в октаэдрах бора и между ними.

В работе<sup>(11)</sup> отмечена возможность замещения части атомов 2- и 3-валентных металлов в гексаборидах атомами одновалентного натрия, так что организация 5 ковалентных связей бора требует, по-видимому, несколько меньшего, чем 2, числа  $s$ -электронов металла (в предельном случае 1,66

\*Доложено на совещании по сплавам редких металлов при Институте металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР, 1957 (см. также<sup>(7)</sup>).

электрона на атом металла), что указывает на статистический характер этой связи с кратностью меньше единицы. Связь между атомами металла и бора осуществляется электронным коллективом, образующимся электронами нормальных или возбужденных  $d$ -орбит, и частью электронов, принадлежащих не использованным в связях с бором  $s$ -орбитам металла. При этом в гексаборидах редкоземельных металлов следует рассматривать две системы энергетических полос — узкую, слабо возбужденную  $4f$ -полосу и сравнительно широкую гибридную  $5d$  —  $6s$ -полосу. Последняя должна определять электропроводность и работу выхода электронов из гексаборидов редкоземельных металлов.

Таблица 1

Электронная конфигурация редкоземельных металлов и работа выхода электронов из их гексаборидов

Порядковый номер	Элемент	Нормальная конфигурация <sup>(6)</sup>	Работа выхода электронов из $\text{Me}_6\text{B}_6$ , эв <sup>(4)</sup>
57	La	$5d^1$ $6s^2$	2,66
58	Ce	$4f^2$ $6s^2$	2,93
59	Pr	$4f^3$ $6s^2$	3,46
60	Nd	$4f^4$ $6s^2$	3,97
61	Pm	$4f^5$ $6s^2$	—
62	Sm	$4f^6$ $6s^2$	4,4*
63	Eu	$4f^7$ $6s^2$	4,9*
64	Gd	$4f^7$ $5d^16s^2$	2,06
65	Tb	$4f^8$ $5d^16s^2$ или $4f^9$ $6s^2$	
66	Dy	$4f^{10}$ $6s^2$	3,53
67	Ho	$4f^{11}$ $6s^2$	3,42
68	Er	$4f^{12}$ $6s^2$	3,37
69	Tu	$4f^{13}$ $6s^2$	—
70	Yb	$4f^{14}$ $6s^2$	3,13
71	Lu	$4f^{14}$ $5d^16s^2$	3,0

\* По данным Г. А. Кудинцевой и Б. М. Царева.

Слабо возбуждается при образовании химической связи<sup>(13)</sup>, к нему применимо правило максимальной мультиплетности Хунда<sup>(14)</sup>, согласно которому устойчивость оболочки и степень связанности заполняющих ее электронов тем больше, чем больше число возможных термов.

На рис. 1 приведено число возможных термов для  $4f$ -электронов, рассчитанное по правилу  $kf^n = kf^{14-n}$ <sup>(4)</sup> (где  $k$  — число термов) в зависимости от атомного номера металлов. Максимальная мультиплетность и, следовательно, наибольшая степень связанности электронов и наименьшая вероятность  $f$  —  $d$ -переходов соответствует по этой кривой Eu и Gd, имеющим в нормальном состоянии по 7 электронов в  $4f$ -оболочке. Кажется очевидным, что с увеличением степени связанности  $f$ -электронов и затрудненности  $f$  —  $d$ -перехода должна возрастать работа выхода электронов. Сопоставление графиков зависимости  $\varphi$  и  $k$  от атомного номера действительно показывает их качественное сходство. Значительная асимметрия кривой  $\varphi = -f(Z)$ , где  $Z$  — атомный номер, по сравнению с кривой  $k = f(Z)$ , объясняется весьма высокой степенью заполненности  $4f$ -оболочки у металлов второй подгруппы лантанидов и сравнительно большим экранированием этими электронами гибридных  $sd$ -орбит кристалла. Ранее было показано<sup>(15)</sup>, что увеличение степени экранировки электронов проводимости приводит к понижению уровня химического потенциала и к увеличению работы выхода электронов. Этим, по-видимому, можно объяснить менее крутой спад кривой  $\varphi = f(Z)$  для гексаборидов редкоземельных металлов в правой части  $f$  —  $d$ -переходного периода от Eu до Lu.

При рассмотрении зависимости  $\varphi = f(Z)$  (см. рис. 1) обращает внимание резкое падение работы выхода электронов для гексаборида гадолиния, непосредственно следующего за европием, что связано с наличием у него одного  $5d$ -электрона (при максимально устойчивой  $7$ -электронной  $4f$ -оболочке), который вследствие этого является существенно свободным, подобно единственному  $s$ -электрону щелочных металлов, обладающих, как известно, наименьшими работами выхода. Аналогичное, хотя и менее резко выраженное падение работы выхода наблюдается при переходе от гексаборида бария к гексабориду лантана, имеющего после отщепления двух (возможно 1,66)  $s$ -электронов и передачи их бору один «лишний»  $5d$ -электрон вне весьма устойчивой и слабо возмущенной оболочки  $Xe$ . Для атома  $Tb$  возможны две конфигурации:  $4f^8 5d^1 6s^2$  или  $4f^9 6s^2$  (5), соответственно с большей или меньшей степенью связности коллективизированных электронов в  $sd$ -полосе гексаборида. В первом случае работа выхода, еще не измеренная экспериментально, должна иметь значение между 2,06 эв ( $\varphi_{GdB_6}$ ) и 3,53 эв ( $\varphi_{DyB_6}$ ), а во втором — между 4,9 эв ( $\varphi_{EuB_6}$ ) и 3,53 эв ( $\varphi_{DyB_6}$ ) (отмечено соответственно крестиками 1 и 2 на кривой  $\varphi$ ).

Появление у  $Lu$  — последнего редкоземельного элемента — одного  $5d$ -электрона вне полностью застроенной  $14$ -электронной  $4f$ -оболочки не вызывает резкого падения работы выхода при переходе от  $YbB_6$  к  $LuB_6$ , чего, однако, следовало ожидать, принимая во внимание сильную экранировку  $sd$ -орбит весьма насыщенной электронами  $4f$ -оболочки в ряду  $Dy$  —  $Lu$ . По существу  $Lu$  по атомному строению следует считать не редкоземельным ( $f-d$ ), а  $d$ -переходным металлом, первым в ряду  $Lu$  —  $Pt$ .

Институт металлокерамики и специальных сплавов  
Академии наук УССР

Поступило  
5 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Lafferty, J. Appl. Phys., **22**, 299 (1951). <sup>2</sup> R. Decker, D. Stebbins, J. Appl. Phys., **26**, 1004 (1954). <sup>3</sup> Г. В. Самсонов, А. Е. Гродштейн, ЖФХ, **30**, 379 (1956). <sup>4</sup> Г. А. Кудинцева, Б. М. Царев, Радиотехн. и электрон., **3**, № 3, 428 (1958). <sup>5</sup> М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, М., 1953, стр. 289. <sup>6</sup> Г. В. Самсонов, Некоторые физико-химические особенности соединений переходных металлов с бором, углеродом, азотом и кремнием, Докторская диссертация, М., 1956. <sup>7</sup> В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов, ЖФХ, **30**, в. 6 (1958). <sup>8</sup> H. Longuet-Higgins, M. Roberts, Proc. Roy. Soc., A, **244**, 336 (1954). <sup>9</sup> S. Flodmark, Ark. f. Fys., **9**, 357 (1954). <sup>10</sup> M. Yamazaki, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 1 (1957). <sup>11</sup> R. Bergtaut, A. Blum, Acta Cryst., **7**, 81 (1954). <sup>12</sup> Г. С. Жданов, Н. Н. Журавлев, А. А. Степанова, М. М. Уманский, Кристаллография, **2**, 289 (1957). <sup>13</sup> Д. Иост, Г. Рессель, К. Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединения, ИЛ, 1949, стр. 38. <sup>14</sup> Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атома, ИЛ, 1948. <sup>15</sup> Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, Г. А. Кудинцева, Радиотехн. и электрон., **2**, № 5, 631 (1957).



ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН, Н. И. ТЮНЬКИНА  
и И. М. КУЗНЕЦОВА

**ОБ ОГРАНИЧЕННОЙ ПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛА  
АУВЕРСА-СКИТА К СТЕРЕОИЗОМЕРНЫМ ДИАЛКИЛЦИКЛАНАМ**

За последние годы не раз отмечалось, что правило Ауверса — Скита, согласно которому транс-формы диалкилцикланов имеют более низкие температуры кипения, показатели преломления и удельные веса и более высокие молекулярные рефракции, чем у цис-форм, неприменимо к 1,3-диалкилциклогексанам и 1,3-диалкилциклогексанам, так как в этих рядах соотношение свойств цис- и транс-изомеров меняется на обратное. На примере стереоизомерных 1,3-диметилциклогексанов и 1,3-диметилциклогексанов это было подтверждено термодинамическими данными и синтезом.

Недавно мы наблюдали случай, когда и в ряду 1,4-диалкилциклогексанов, где применимость правила Ауверса — Скита никем до сих пор не оспаривалась, имеет место своеобразное отклонение от этого правила <sup>(1)</sup>. Оказалось, что в случае стереоизомерных 1,4-дизопропильтрициклогексанов удельный вес и показатель преломления выше, а молекулярная рефракция и температура плавления ниже\* у низкокипящего изомера, являющегося, как показали спектроскопические данные, цис-формой. Таким образом, в рассматриваемом случае, вопреки правилу Ауверса — Скита, низкокипящим изомером оказалась не транс-, а цис-форма.

В данной работе показано, что накопленные к настоящему времени факты дают возможность по-новому подойти к вопросу о связи между конфигурацией и физическими константами и что применимость правила Ауверса — Скита ограничена, по-видимому, не только расположением боковых цепей в молекуле диалкилциклана, но и числом атомов углерода в последней.

Мы уже отмечали <sup>(2)</sup>, что в ряду 1,4-диалкилциклогексанов температуры кипения, показатели преломления и удельные веса в каждой паре стереоизомеров сближаются с увеличением молекулярного веса углеводородов. Это сближение констант является результатом более быстрого их роста у транс-форм, чем у цис-форм с увеличением молекулярного веса диалкилциклана. Такой более быстрый рост констант открывает, естественно, возможность того, что при некотором молекулярном весе углеводорода одна из констант транс-форм, например температура кипения, обычно более низкая, может стать даже выше соответствующей константы цис-формы. В этом особенно легко убедиться, если рассматривать не сами температуры кипения, а их разности для каждой пары стереоизомеров. Так, если отложить на графике величины  $\Delta t = t_c - t_t$ , где  $t_c$  и  $t_t$  — температуры кипения цис- и транс-форм при 760 мм соответственно, против числа атомов углерода в молекуле, то будет видно, что полученные разности укладываются на прямой (см. табл. 1 и рис. 1, линия B). Около  $C_{11}$  эта прямая пересекает ось абсцисс, а следовательно цис-формы 1,4-диалкилциклогексанов с числом атомов углерода, превышающим 11, должны кипеть уже ниже транс-форм. По-

\* В ряду 1,4-двузамещенных циклогексанов более высокая температура плавления характерна для транс-форм.

## Свойства цис- и транс-изомеров 1,4-диалкилциклогексанов

Углеводород	Т. кип. °C/760 мм			$n_D^{20}$			$d_4^{20}$		
	цис-	транс-	разность	цис-	транс-	разность	цис-	транс-	разность
1,4-Диметилциклогексан (8)	124,321	119,351	4,970	1,42966	1,42090	0,00876	0,78285	0,76255	0,0202
1-Метил-4-этилциклогексан (2)	152,6	149,1	3,5	1,4374	1,4304	0,0070	0,7969	0,7798	0,017
1-Метил-4-изопропилциклогексан (4)	172,7	170,5	2,2	—	—	—	—	—	—
1,4-Дизопропилциклогексан (1)	215,1*	217,1*	-2,0	1,4524	1,4485	0,0039	0,8236	0,8143	0,0092

\* Температура кипения определялась в вакууме; здесь приведена величина, найденная пересчетом по таблицам Дрейсбаха (5).

видимому, именно с таким явлением мы и встретились в случае стереоизомерных 1,4-диизопропилциклогексанов.

Таким образом, отклонение во взаимных отношениях температур кипения стереоизомерных 1,4-диизопропилциклогексанов от правила Ауверса —

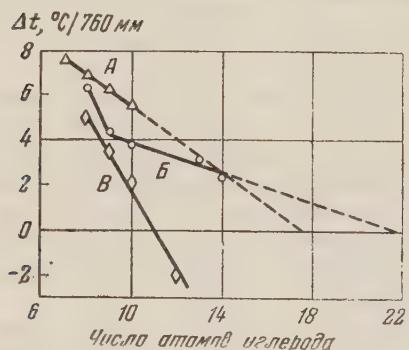


Рис. 1. Зависимость разностей температур кипения стереоизомеров от числа атомов углерода в молекуле. *А* — 1,2-диалкилцикlopентаны, *Б* — 1,2-диалкилциклогексаны, *В* — 1,4-диалкилциклогексаны

Приведенные выше соображения позволяют заключить, что стереоизомерные 1,4-диалкилциклогексаны с 12 или немного большим числом атомов углерода в молекуле должны отклоняться от рассматриваемого правила аналогично 1,4-диизопропилциклогексану: нижекипящие стереоизомеры будут представлять собою цис-формы, которые, вероятно, должны иметь более высокие  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$ . При еще большем молекулярном весе не исключено существование транс-изомеров с более высокими показателями преломления и удельными весами, чем у цис-форм. Таким образом, можно думать, что применимость правила Ауверса — Скита в ряду 1,4-диалкилциклогексанов ограничивается лишь первыми членами ряда.

Тот факт, что линейной зависимости между разностями температур кипения и числом атомов углерода в молекуле удовлетворяют стереоизомеры с разнотипными боковыми цепями (метил, этил, изопропил), весьма примечателен. Он, по-видимому, означает, что у изомерных цикланов одного ряда с разными радикалами величины  $\Delta t$  при данном числе атомов углеродов в молекуле должны быть близкими.

Рассмотрение литературных и наших собственных данных по температурам кипения стереоизомерных диалкилцикланов показывает, что линей-

ная зависимость, предложенная нам закономерным явлением. С другой стороны, значения показателей преломления и удельных весов остаются в случае этого углеводорода более высокими у цис-формы. Очевидно, здесь пересечения линий выражают зависимость соответствующих разностей констант ( $\Delta n$  и  $\Delta d$ ), осью абсцисс еще не было. Отметим, кстати, что о геометрической форме зависимостей  $\Delta n$  и  $\Delta d$  от числа атомов углерода в молекуле в настоящее время еще нельзя сделать определенного вывода из-за недостатка экспериментальных данных. Все же имеющиеся сведения показывают, что у стереоизомерных 1,4-диалкилциклогексанов эти константы также сближаются с увеличением молекулярного веса (табл. 1).

позволяют заключить, что стереоизомерные 1,4-диалкилциклогексаны с 12 или немного большим числом атомов углерода в молекуле должны отклоняться от рассматриваемого правила аналогично 1,4-диизопропилциклогексану: нижекипящие стереоизомеры будут представлять собою цис-формы, которые, вероятно, должны иметь более высокие  $n_D^{20}$  и  $d_4^{20}$ . При еще большем молекулярном весе не исключено существование транс-изомеров с более высокими показателями преломления и удельными весами, чем у цис-форм. Таким образом, можно думать, что применимость правила Ауверса — Скита в ряду 1,4-диалкилциклогексанов ограничивается лишь первыми членами ряда.

Тот факт, что линейной зависимости между разностями температур кипения и числом атомов углерода в молекуле удовлетворяют стереоизомеры с разнотипными боковыми цепями (метил, этил, изопропил), весьма примечателен. Он, по-видимому, означает, что у изомерных цикланов одного ряда с разными радикалами величины  $\Delta t$  при данном числе атомов углеродов в молекуле должны быть близкими.

Рассмотрение литературных и наших собственных данных по температурам кипения стереоизомерных диалкилцикланов показывает, что линей-

ный характер зависимости между разностями температур кипения стереоизомеров и числом атомов углерода в молекуле не ограничивается лишь рядом 1,4-диметилциклогексанов. Действительно, из табл. 2 и линии А на рис. 1 видно, что разности температур кипения стереоизомеров в ряду 1,2-диалкилцикlopентанов также хорошо укладываются на прямой. В случае 1,2-диалкилциклогексанов (табл. 3 и рис. 1, линия Б) первый член ряда, а именно 1,2-диметилциклогексан, выпадает из линейной зависимости, тогда как остальные известные члены ряда вполне ей удовлетворяют. Однако в случае этих двух рядов наклоны прямых оказываются значительно менее крутыми, чем в случае 1,4-диалкилциклогексанов, а потому здесь пересечения с осью абсцисс, если оно будет иметь место, можно ожидать лишь для углеводородов, имеющих 18 и 22 атома углерода соответственно. Таким образом, у рассмотренных стереоизомерных 1,2-диалкилцикланов температуры кипения транс-форм также растут быстрее с увеличением молекулярного веса, чем у цис-форм, но все же в этих случаях правило Ауверса — Скита должно иметь несколько более широкую применимость, чем для 1,4-диалкилциклогексанов.

Таблица 2

Свойства цис- и транс-изомеров 1,2-диалкилцикlopентанов

Углеводород	Т. кип. °C/760 мм			$n_D^{20}$			$d_4^{20}$		
	цис-	транс-	разность	цис-	транс-	разность	цис-	транс-	разность
1,2-Диметилцикlopентан (8)	99,532	91,869	7,663	1,42217	1,41200	0,01017	0,77262	0,75144	0,02118
1-Метил-2-этилцикlopентан (8)	128,050	121,2	6,8	1,42933	1,4219	0,0074	0,78522	0,7690	0,0162
1-Метил-2- <i>n</i> -пропилцикlopентан (8)	152,58	146,37	6,21	1,4342*	1,42750*	0,0069	0,7921	0,7774	0,0147
1-Метил-2- <i>n</i> -бутилцикlopентан (8)	174,5	169,0	5,5	1,4381	1,4321	0,0060	0,7980	0,7847	0,0133

\* Для желтой линии Не.

Таблица 3

Свойства цис- и транс-изомеров 1,2-диметилциклогексанов

Углеводород	Т. кип. °C/760 мм			$n_D^{20}$			$d_4^{20}$		
	цис-	транс-	разность	цис-	транс-	разность	цис-	транс-	разность
1,2-Диметилциклогексан (8)	129,728	123,419	6,309	1,43596	1,42695	0,00901	0,79627	0,77601	0,02026
1-Метил-2-этилциклогексан (8)*	155,97	151,69	4,28	1,4432	1,4382	0,0050	0,8094	0,7972	0,0122
1-Метил-2- <i>n</i> -пропилциклогексан (8)	175,9**	172,1**	3,8	1,4460	1,4408	0,0052	0,8127	0,7997	0,0130
1-Метил-2- <i>n</i> -гексилциклогексан (8)	242,6**	239,4**	3,2	1,4527	1,4490	0,0037	0,8208	0,8116	0,0092
1-Метил-2- <i>n</i> -гептилциклогексан (8)	260,5**	258,1**	2,4	1,4540	1,4503	0,0027	0,8229	0,8143	0,0086

\* Нами почти одновременно с авторами работы (8) также был синтезирован и разделен на стереоизомеры 1-метил-2-этилциклогексан. Полученные нами константы (цис: т. кип. 156,05°/760 мм,  $n_D^{20}$  2,4432,  $d_4^{20}$  0,8106; транс: т. кип. 151,75°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,4383,  $d_4^{20}$  0,7970) практически не отличаются от приведенных в таблице, за исключением удельного веса цис-формы.

\*\* Температура кипения определялась в вакууме; здесь приведена величина, найденная пересчетом по таблицам Дрейсбаха (5).

Следует отметить, что в литературе имеются данные для стереоизомерных 1-метил-4-трет.-бутилциклогексанов (10), для которых разность температур кипения равна 2° (или —2°, поскольку геометрическая конфигура-

ция стереоизомеров не установлена), вместо ожидаемой для  $C_{11}$  величины близкой к нулю. Возможно, что это исключение из линейной зависимости связано с большим объемом третично-бутильной группы.

В заключение необходимо подчеркнуть, что до появления дополнительных данных остается не исключенным, что во всех рассмотренных случаях зависимость между  $\Delta t$  и молекулярным весом выражается не прямыми, а кривыми со значительным радиусом кривизны, например линейными ветвями гиперболы. Действительно, трудно было бы допустить, что разности между температурами кипения стереоизомеров могут возрастать до сколь угодно больших величин. Скорее можно думать, что начиная с некоторого числа атомов углерода в молекуле значения  $\Delta t$  должны меняться медленнее, чем этого требует линейная зависимость, или даже совсем перестать изменяться. Однако эта оговорка никак не должна отразиться на главном выводе из данной работы об условности и ограниченной применимости правила Ауверса — Скита.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
9 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, ДАН, **107**, 93 (1956). <sup>2</sup> Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, ДАН, **101**, 877 (1955). <sup>3</sup> F. D. Rossini et al., *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Pittsburgh, 1953. <sup>4</sup> Ф. Д. Россини, Б. Дж. Мэйр, А. Дж. Стрейф, Углеводороды нефти, Л., 1957, стр. 83. <sup>5</sup> R. R. Dreibach, *Pressure-Volume-Temperature Relationships of Organic Compounds*, Ohio, 1952. <sup>6</sup> G. Chiurdoglu, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **42**, 347 (1933); **43**, 35 (1934); **44**, 527 (1935); *Bull. Acad. Roy. Belg., Cl. Sci.* (5), **17**, 1404 (1931). <sup>7</sup> А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Н. А. Момма, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 689. <sup>8</sup> S. F. Bigrch, R. A. Dean, E. V. Whitehead, *J. Org. Chem.*, **19**, 1449 (1954). <sup>9</sup> А. Л. Либерман, И. М. Кузнецова, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, ДАН, **118**, 942 (1958). <sup>10</sup> K. T. Serijan, P. H. Wise, L. C. Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2265 (1949).

ХИМИЯ

И. А. КОРШУНОВ, Л. Н. ВЕРТЮЛИНА,

член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ, Ю. А. СОГОКИН и Г. А. ДОМРАЧЕВ

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ  
ХРОМАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЭНДВИЧЕВОГО СТРОЕНИЯ**

В то время как полярографическое поведение бис-циклогексенильных соединений описано достаточно подробно <sup>(1)</sup>, имеется лишь одна работа <sup>(2)</sup> по восстановлению катиона  $[(C_6H_5)_2Cr]^+$  на ртутном капельном катоде в безводном растворе  $C_2H_5OH + C_6H_6$  на фоне гидроокиси натрия, хлористого лития и смеси растворов последнего с уксусной кислотой.

Поскольку в нашей лаборатории были получены йодиды дибензол-(I), дитолуол-(II), димезитилен-(III) и бисдифенилхрома (IV), а также не описанные в литературе йодиды дикумол-(V) и ди-(циклогексилбензол)-хрома (VI), казалось интересным изучить полярографическое восстановление этого ряда соединений.

Синтез указанных производных ((I)—(VI)) проводился методом так называемой восстановительной реакции (Фриделя — Крафтса <sup>(3)</sup>). Смесь 23,8 г безводного  $CrCl_3$  (0,15 моля), 2,7 г порошкообразного алюминия (0,10 г-ат), 16 г свежевозогнанного  $AlCl_3$  (0,11 моля) и 75 мл кумола кипятили с перемешиванием в течение 2 час. в атмосфере азота, гидролизовали при охлаждении сначала метанолом, затем водой, отмывали избыток кумола циклогексаном и осаждали гидроокиси алюминия и хрома концентрированным раствором  $NH_4OH$ . После нагревания до  $60^\circ$  осадок был отфильтрован и промыт трижды небольшими порциями теплой воды. К фильтрату приливали равный объем бензола, насыщенный раствор 35 г дитионита натрия, продували колбу азотом и постепенно вводили концентрированный раствор 60 г едкого кали. На следующий день водный слой был отделен и отброшен. К темно-оранжевому бензольному слою прибавляли 100 мл воды, и через систему продували воздух. Из полученного таким образом концентрированного раствора гидроокиси дикумолхрома прибавлением насыщенного водного раствора  $KJ$  был осажден (V) в виде вишнево-красного вязкого масла. Попытки закристаллизовать (V) успеха не имели.

Найдено %: Cr 12,39; J 30,33  
 $C_{18}H_{24}CrJ$ . Вычислено %: Cr 12,41; J 30,31

(V) хорошо растворим в низших спиртах, ацетоне, метиленхлориде, дихлорэтане, пиридине, диметилформамиде, практически не растворим в эфире,  $CCl_4$ , циклогексане, воде и бензоле. Аналогичным путем был синтезирован и (VI). Нагревание реакционной смеси, к которой было добавлено 50 мл очищенного  $n$ -нонана, проводилось в течение 1,5 час. при  $150^\circ$ . (VI) выделен в виде порошка темно-красного цвета.

Найдено %: Cr 10,37; J 25,50  
 $C_{24}H_{32}CrJ$ . Вычислено %: Cr 10,42; J 25,45

Отношение (VI) к растворителям такое же, как у (V).

Полярографические исследования йодидов ((I) — (VI)) были выполнены на визуальном полярографе выпуска Горьковского научно-исследователь-

ского института химии. В качестве электрода использовался капилляр, для которого  $m^{2/3} \tau^{1/6}$  было равно 1,16 мг<sup>2/3</sup>·сек<sup>-1/2</sup> при разомкнутой цепи. Анонодом служил насыщенный каломельный полуэлемент, по отношению к которому измерены полуволновые потенциалы.

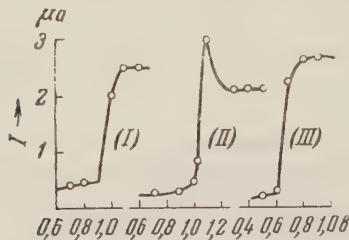


Рис. 1. Волны восстановления на фоне 0,5 N LiCl

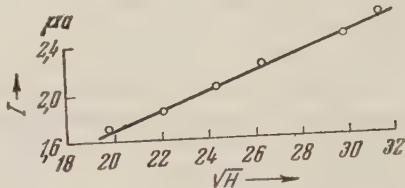


Рис. 2. Зависимость предельного тока от корня квадратного из высоты столба ртути для (IV).

Восстановление проводилось на фоне различных 0,5 N водных электролитов хлористого лития, гидроксида натрия, азотнокислого калия, сернокислого натрия, соляной кислоты и буферных растворов с pH от 2,3 до 11,75.

Почти во всех указанных электролитах хромароматические соединения дают диффузионные токи; исключением является раствор 0,5 N соляной кислоты и буферные растворы с pH < 2, в которых они выпадают в осадки или (II), например) не дают волн восстановления. Все йодиды (I) — (VI),

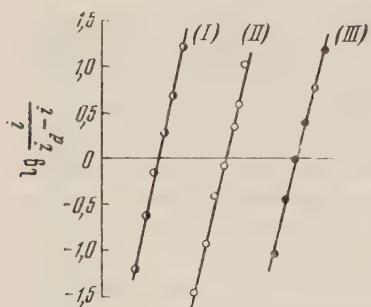


Рис. 3. Зависимость между величиной потенциала и  $\lg \frac{i}{i_d - i}$

ароматическом кольце. Так, полуволновые потенциалы  $E_{1/2}$  хромароматических соединений на фоне 0,5 N LiCl оказались следующими (в вольтах):

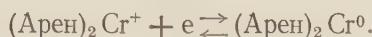
$$\begin{array}{ll} (IV) - 0,66 & (I) - 0,97 \\ (VI) - 0,9 & (II) - 1,04 \\ (V) - 0,96 & (III) - 1,06 \end{array}$$

Анализ отдельных полярограмм хромароматических соединений показывает, что между потенциалом полуволны и величиной  $\lg \frac{i}{i_d - i}$  соблюдается линейная зависимость (рис. 3), в соответствии с уравнением Гейровского — Ильковича:

$$\pi = \pi_{1/2} - \frac{0,058}{n} \lg \frac{i}{i_d - i},$$

где  $\pi_{1/2}$  — потенциал полуволны,  $i_d$  — предельный диффузионный ток,  $n$  — число электронов, принимающих участие в электродной реакции. Для изученных нами соединений  $n$ , как найденное графически, так и опре-

еленное методом полярографической кулонометрии (4), равно 1. Соответствие процесса восстановления уравнению Гейровского — Ильковича указывает на обратимый процесс, происходящий на ртутном капельном катоде. Это наблюдалось и при восстановлении катиона  $[(C_6H_6)_2Cr]^{4+}$  в безводной среде (2). Механизм восстановления, следовательно, заключается в приединении электрона к катиону бисаренового соединения хрома:



Из рассмотрения полученных данных можно заключить, что введение кильного (V) или циклогексильного (VI) заместителя в ароматическое ядро не оказывает большого влияния на величину потенциала полуволны, которая при переходе от (II) до (III) лишь немного смещается в сторону отрицательных значений, по сравнению с (I). При введении же ароматического заместителя (IV) происходит резкий сдвиг потенциала в область положительных значений.

Пока еще трудно связать полярографические данные с данными, полученными другими путями, однако метод полярографии может играть определенную роль в выяснении природы данного класса соединений.

Научно-исследовательский институт химии  
Горьковского государственного университета  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
17 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. A. Page, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6149 (1952); G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1970 (1954); G. Wilkinson, J. M. Birmingham, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4281 (1954); P. L. Pauson, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2024 (1954). <sup>2</sup> C. Furlani, E. O. Fischer, Zs. Elektrochem., **61**, 481 (1957). <sup>3</sup> E. O. Fischer, W. Hafner, Zs. Naturforsch., **10b**, 665 (1955). <sup>4</sup> А. Г. Стромберг, Т. А. Маркачева, ЖФХ, **28**, 71 (1954).

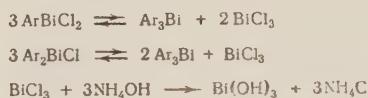
Член-корреспондент АН СССР О. А. РЕУТОВ, О. А. ПТИЦЫНА  
и Н. Б. СТЯЖКИНА

## РАЗЛОЖЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ СОЛЕЙ ДИАРИЛЙОДОНИЯ ПОРОШКОМ ВИСМУТА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХХЛОРИСТОГО ВИСМУТА

Ранее (1) было найдено, что при разложении хлоридов диарилйодония порошком олова в присутствии двуххлористого олова образуются оловоорганические соединения с хорошими выходами. В дальнейшем было показано, что при разложении в этих условиях несимметричных солей диарилйодония типа  $Ar_2Ag'Cl$  с йодом на олово переходит более электроотрицательный радикал. Все эти реакции, очевидно, протекают через предварительную стадию образования двойных йодониевых солей двуххлористого олова, которые и разлагаются порошком олова.

В настоящей статье описываются результаты разложения несимметричных солей диарилйодония порошком металлического висмута в присутствии треххлористого висмута. В работе (1) была показана возможность образования висмуторганических соединений при разложении двойных солей хлоридов диарилйодония и треххлористого висмута порошком элементарного висмута. В препаративном отношении оказалось более удобным разлагать висмутом не двойную соль, а смесь  $Ag_2Cl$  и  $BiCl_3$ . В этих условиях выход, например, трифенилвисмута достигает 35—40%.

Разложение несимметричных солей диарилйодония \* проводилось в условиях, которые оказались оптимальными при получении трифенилвисмута через йодониевые соли, а именно: смесь соли йодэния и  $BiCl_3$  разлагалась порошком висмута в ацетоне при энергичном перемешивании при комнатной температуре \*\*. По окончании реакции осадок отфильтровывался, а фильтрат вливался в раствор аммиака. При такой обработкеmono- и диарильные висмуторганические соединения, которые, вероятно, являются первоначальными продуктами реакции, превращались в триарильные. Протекающие при этом реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



\* Отметим, что несимметричные соли йодония получались конденсацией соответствующего йодозосоединения с углеводородом под действием серной кислоты в уксуснокислой среде. Для синтеза йодозосоединений мы воспользовались описанным в литературе методом окисления йодпроизводных на дуксусной кислотой (2, 3). Образующиеся йодозосоединения не выделялись, а сразу же вводились в конденсацию. Таким образом, синтез несимметричных солей йодония осуществлялся в одну стадию. Этим методом получены следующие соли:



\*\* При проведении реакции в кипящем ацетоне или abs. спирте выход висмуторганического соединения практически не менялся.

Для отделения триарилвисмута от неорганических соединений висмута, выпавший из аммиака осадок отфильтровывался (после стояния в течение ночи), сушился на воздухе и экстрагировался эфиром. Вместе с  $\text{Ar}_3\text{Bi}$  в эфирный раствор переходило и соответствующее йодпроизводное ароматического ряда, которое образуется при разложении диарилйодониевых солей по уравнению:

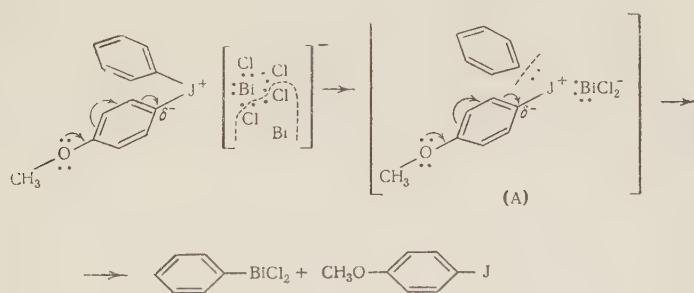


Йодпроизводное отделялось от триарилвисмута отгонкой с водяным паром.

Разложенные описанным выше способом несимметричные соли диарилйодония и полученные при этом вещества приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, на висмут во всех случаях переходит более электроотрицательный радикал. Ни в одном случае нам не удалось выделить второго продукта, хотя вполне вероятно, что при разложении несимметричных солей йодония, у которых разница в электроотрицательности радикалов небольшая, возможен одновременный переход на висмут и менее электроотрицательного радикала. Однако второе вещество образуется, по-видимому, в столь незначительных количествах, что оно может быть обнаружено только с помощью каких-либо физико-химических методов, например, путем хроматографии.

Ввиду того, что величина электронной плотности не является определяющим фактором при радикальных реакциях<sup>(4)</sup>, то полученные нами результаты трудно понять, если считать, что разложение двойных йодониевых солей протекает гомолитически. В то же время наблюдаемая нами закономерность о переходе на металл более электроотрицательного радикала при разложении несимметричных солей йодония легко может быть объяснена предположением о гетеролитическом распаде двойных йодониевых солей. Тогда, например, образование висмутоганического соединения при разложении хлористого фенил-*p*-анизильодония можно представить следующим образом:



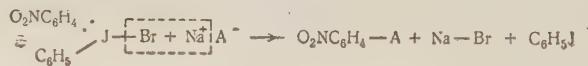
В связи с тем, что метоксильная группа обладает электронодонорными свойствами, на атоме углерода, связанном с атомом йода, имеется частичный отрицательный заряд. В результате этого связь положительно заряженного йода с анилильным радикалом становится более прочной.

Углеродный атом фенильного радикала, связанный с йодом, является местом сравнительно меньшей электронной плотности. Поэтому связь его с йодом не столь прочна, как связь анилильного радикала. Отрыв фенила в виде катиона и переход на отрицательно заряженный (в промежуточном

комплексе А) атом висмута более вероятен, чем аниила. В этом, по-видимому, и заключается причина образования висмутоганических соединений с более электроотрицательными радикалами. В пользу высказанного предложения о гетеролитическом характере рассматриваемого распада несимметричных солей йодония свидетельствуют данные, полученные Берингером с сотрудниками <sup>(5)</sup>. Они изучали взаимодействие несимметричных солей йодония.

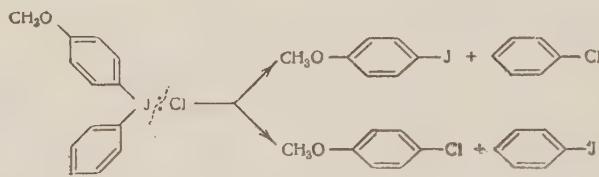


Все эти заведомо гетеролитические реакции в общем виде могут быть представлены следующим уравнением:



На анион  $A^-$  всегда, как и в наших случаях, переходит более электроотрицательный радикал.

Интересно отметить, что при термическом разложении солей йодония, протекающем гомолитически <sup>(6)</sup>, образуется смесь продуктов, например:



т. е. в данном случае полярный фактор не играет заметной роли.

Несмотря на то, что в последнее время появляется все больше сведений свидетельствующих об известной роли полярных факторов в радикальных реакциях, совокупность изложенных нами данных свидетельствует в пользу гетеролитического механизма рассматриваемых нами реакций разложения двойных йодониевых солей\*.

Поступило  
5 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 О. А. Птицына, О. А. Рeutов, М. Ф. Турчинский, ДАН, 114, 110 (1957).
- 2 K. Pausacker, J. Chem. Soc., 1953, 107.
- 3 A. Fox, K. Pausacker, J. Chem. Soc., 1957, 295.
- 4 I. Goddard, D. Hey, Quart. Rev., 8, 308 (1954).
- 5 M. Beringer, U. Drexler, E. Sindler, S. Lumpkin, J. Am. Chem. Soc., 75, 2708 (1953).
- 6 R. Sandin, M. Kulka, R. McCready, J. Am. Chem. Soc., 59, 2014 (1937).

\* О том, что изучаемые нами реакции разложения хлорилов диарилйодония порошками металлов протекают через стадию двойных диарилйодониевых солей, свидетельствует ряд фактов. Одним из них является, например, образование трифенилвисмута при разложении медью двойной соли хлористого диарилйодония и треххлористого висмута. Так как мель не может вытеснить Bi из  $BiCl_3$ , то образование  $(C_6H_5)_3Bi$  иначе чем через стадию двойной йодониевой соли трудно представить.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. БРОДСКИЙ, Ю. А. КОЛБАНОВСКИЙ, Е. Д. ФИЛАТОВА  
и А. С. ЧЕРНЫШЕВА

**О РАДИОЛИЗЕ ГЕПТАНА**

(Представлено академиком С. И. Мироновым 4 VI 1958)

В статье рассматривается  $\gamma$ -радиолиз нормального гептана в жидкой фазе и радиолиз раствора дibenзилсульфида в гептане. Основными целями исследования были: установление точной кинетики радиолиза на начальных участках, в частности определение влияния перерыва в облучении, а также установление детального состава и выхода газа в широком (более трех порядков) интервале доз.

Добавка дibenзилсульфида ( $5,011 \cdot 10^{-4} M$ )\* к гептану была сделана для выяснения особенностей поведения ароматических сернистых соединений в поле излучения и определения влияния присутствия подобных добавок на радиолиз парафинов.

Использовались следующие источники излучения: а) на малых дозах — рентгеновская установка РУП-3, работавшая на режиме: напряжение 300 кв, ток трубки\*\* — 5 ма, ток фокусировки — 0,75 а. В этих условиях мощность дозы в ячейке для облучения, определенная по ферро-сульфатному дозиметру, составляла около  $3 \cdot 10^{15}$  эв/см<sup>3</sup>·сек; б) на больших дозах облучение проводилось на установках с  $\text{Co}^{60}$ .

Для изучения кинетики радиолиза при малых дозах была применена следующая методика. Кольцевая ячейка для облучения, изготовленная из пирекса, была расположена непосредственно у анода трубы. Верхняя часть ячейки через короткий переход соединялась с мембранным манометром, показания которого записывались при помощи дифференциального фотоэлемента на самопищущем потенциометре ЭПП-09\*\*\*. Чувствительность замера давления составляла  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. на 1 мм на ленте ЭПП-09. Облучение проводилось в двух ячейках, объемы жидкости в которых были равны соответственно 30 и 8 мл. Температура при облучении поддерживалась  $9 \pm 0,05^\circ$  при помощи ультратермостата Геппера, постоянство температуры контролировалось автоматически. При облучении  $\text{Co}^{60}$  продукт помещался в специальные ампулы из циркониевого стекла.

Продажный гептан очищался до практически полной прозрачности в ультрафиолете. Возможные примеси высших и низших парафинов при масс-спектрометрическом анализе\*\*\*\* не были обнаружены. Дibenзилсульфид был синтезирован обычным способом, многократно перекристаллизован и имел совпадающие с табличными значения констант и спектр в ультрафиолетовой области. Перед облучением все образцы освобождались от растворенного воздуха многократным замораживанием с откачкой диффузионным насосом. Для проведения газовых анализов использовалась методика газ-жидкостной хроматографии, в основных чертах совпадающая с описанной в<sup>(2)</sup>. Данный метод позволяет анализировать 0,5 см<sup>3</sup> газа (до  $C_5$  включительно) с относительной точностью по каждому компоненту.

\* Все последующие данные относятся к раствору этой концентрации.

\*\* Использовалась трубка БПВ-400 с кольцевым выходом излучения.

\*\*\* Наша схема является модификацией способа Г. И. Косурова<sup>(1)</sup>.

\*\*\*\* Авторы признательны Г. Д. Гальперну и Т. С. Новожиловой за выполнение спектральных измерений и Р. А. Хмельницкому за анализ на масс-спектрометре.

ненту от 2 до 5% и с высокой чувствительностью. Следует отметить, что анализ и определение выхода газов радиолиза требуют тщательной методической разработки, так как даже небольшие методические неточности могут привести к противоречивым результатам в газовом анализе (3, 4).

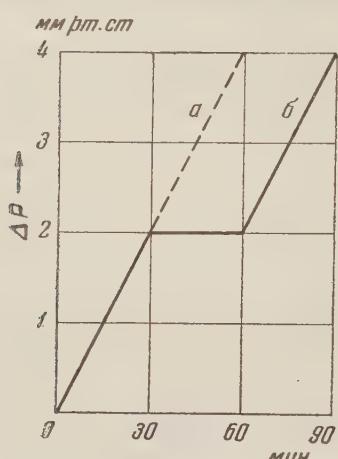


Рис. 1. Кинетика радиолиза при малых дозах. *a* — непрерывное облучение; *b* — облучение с перерывом

ющие широкому интервалу интегральных доз, сохраняя одновременно вид кривой в обычных координатах при малых степенях радиолиза, на оси абсцисс и ординат отложены соответственно

но  $\ln(1+a)$  и  $\ln\left(1 + \frac{D_D}{10^{21}}\right)$ , где  $a$  — выход метана и водорода в  $\text{см}^3$  на 10 мл вещества и  $D_D$  — доза по ферро-сульфатному дозиметру. Отклонения от линейности, соответствующей кривым на рис. 2, начинаются с интегральных доз порядка  $D_D = 10^{21}$  эв/мл. Из рис. 2 видно также, что дибензилсульфид играет роль защиты по отношению к радиолизу гептана: выход водород-метановой фракции уменьшается примерно на 10% в линейной области.

Для определения абсолютных значений радиационно-химических выходов ( $G$ )-дозы, полученные при помощи ферро-сульфатного дозиметра, пересчитывались к дозе в  $\text{H}$ -гептане с учетом того, что поглощение прямо пропорционально плотности и эффективному атомному номеру гептана, отнесенными к плотности, и эффективному атомному номеру дозиметрической системы. Таким образом, доза в гептане

$$D_{C_7H_{16}} = D_D \frac{\rho_{C_7H_{16}} \bar{Z}_{C_7H_{16}}}{\rho_D \bar{Z}_D}, \text{ где } \bar{Z} = \sqrt{\frac{\sum n \bar{Z}^{3.94}}{\sum n Z}}$$

и  $\rho_i$  — плотности (5). Поскольку нашими измерениями показано, что уже при дозе  $10^{21}$  эв/мл имеют место нелинейные эффекты, а при меньших дозах нам удалось точно измерить выход только водорода и метана, значения  $G$  приводятся лишь для этих газов:  $G(\text{H}_2) = 4.9$ ;  $G(\text{CH}_4) = 0.22$ . Значение  $G(\text{H}_2) = 4.9$  достаточно близко к значению, приведенному в (4) ( $G(\text{H}_2) = 4.7$ ). Следует отметить, что выход метана, приведенный в (4)

При малых дозах наблюдалась прямая пропорциональность выхода газов от времени облучения. Прекращение облучения синхронно вызывало и прекращение газовыделения. При возобновлении облучения прямая газовыделения являлась фактически продолжением первоначальной прямой (рис. 1). Таким образом, радиационного «гистерезиса» по газовыделению не обнаруживается с весьма высокой точностью. Прямой замер количества газа по нашей методике показал, что растворенное в гептане количество водорода и метана невелико и что выполняется закон Генри. На рис. 2 показана зависимость выхода водорода и метана от дозы для чистого гептана и для раствора дибензилсульфида. Для того чтобы объединить данные, соответствую-

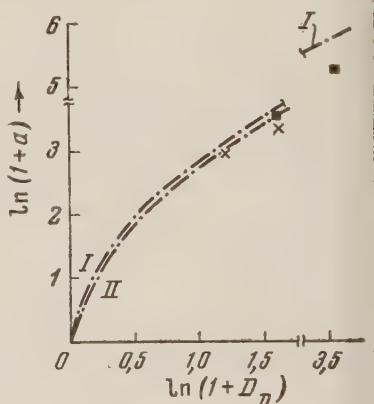


Рис. 2. Кинетика выделения водорода и метана при радиолизе. Непрерывные участки кривых вблизи начала координат соответствуют экспериментальным данным при малых дозах. Кривые соответствуют линейному закону газовыделения, а квадратики — чистый гептан, *II* — крестики — раствор дибензилсульфида в гептане. *a* — в  $\text{см}^3/10 \text{ мл}$ ;  $D_D$  — в эв.  $\cdot 10^{-21}$

$G$  ( $\text{CH}_4$ ) = 0,09, а также сохранение линейной зависимости выхода от дозы не соответствует нашим данным\*, как это видно для чистого гептана из табл. 1.

Перейдем к рассмотрению фракции газа  $\text{C}_2$ — $\text{C}_5$ , достигающей для чистого гептана при интегральной дозе  $D_D = 3,25 \cdot 10^{22}$  эв/мл 20,5% мол. от общего выхода газа. В табл. 2 приводятся результаты газового анализа (проценты молярные).

Сделаем следующие замечания в связи с данными, приведенными выше.

1. Нелинейные эффекты начинаются с интегральных доз  $D_D = 10^{21}$  эв/мл и имеют место по всем компонентам. Нелинейность по метану, в частности, может легко найти объяснение при допущении взаимодействия радикала  $\text{CH}_3$  с продуктами радиолиза, что соответствует общим представлениям о ходе процесса.

2. Исключительно большую роль при радиолизе алканов играет процесс прямого разрыва  $\text{C}—\text{C}$  связей, как с образованием алкильных радикалов, так и с непосредственным образованием конечных продуктов — предель-

Таблица 1

$D_D$ (эв/мл)	Выход фракции 1в ( $\text{см}^3/10$ мл)	Состав фракции 1	
		$\text{H}_2$ (% мол.)	$\text{CH}_4$ (% мол.)
$1,6 \cdot 10^{19}$	0,15	Анализ не проводился	
$3,2 \cdot 10^{19}$	0,30	95,9	4,1
$4 \cdot 10^{21}$	34	96,6	3,4
$3,25 \cdot 10^{22}$	193	98	2

Таблица 2

Состав газов радиолиза

Компоненты	$D_D$ (эв/мл)				
	$n$ -гептан			раствор дибензилсульфида в гептане	
	$3,2 \cdot 10^{19}*$	$4 \cdot 10^{21}*$	$3,25 \cdot 10^{22}$	$2,4 \cdot 10^{21}$	$4 \cdot 10^{21}$
Водород	95,9	96,6	79,5	70,1	73,27
Метан	4,1	3,4	1,6	2,37	1,54
Этан	97,2	3,2	0,22	6,46	8,03
Этилен					
Ацетилен		2,8	0,02	4,37	0,09
Пропан			4,57	3,30	5,27
Пропилен			0,32	1,41	0,85
$n$ -Бутан			4,49	3,98	3,31
$u$ -Бутан			0,09	—	—
$u$ -Бутен			0,18	1,53	1,36
$n$ -Бутен-1					
$n$ -Бутен-2			0,26	—	—
$u$ -Пентан			0,22	4,18	6,29
3-Метилбутен-1					
$n$ -Пентан			4,83	—	—
2-Метилбутен-1			0,3	—	—
2-Метилбутен-2			0,2	—	—
Сероводород			—	—	—
Общий выход газа ( $\text{см}^3/10$ мл)			234,5	24,9	36,6

\* В этой графе приводится состав по отдельным фракциям. Других анализов в этих опытах не было проведено.

ных и непредельных. Эта часть радиолиза напоминает термический крекинг углеводородов в условиях короткого по времени, но мощного теплового удара.

\* Отступления от линейного закона имеют место и по водороду и по метану, причем по метану в большей степени. Указанное расхождение в результатах объясняется неточностью определения малых количеств метана масс-спектральным методом, примененным в <sup>4</sup>). Фактически все анализы Дьюхерста относятся к нелинейной области.

3. Следует отметить присутствие в газах радиолиза ацетилена (при радиолизе алканов ацетилен обнаружен впервые), относительное количество которого с увеличением интегральной дозы убывает. Концентрация других низших олефинов также убывает по ходу радиолиза, что свидетельствует о большой роли вторичных реакций низших олефинов. Вообще состав газа свидетельствует об обеднении жидкой фазы водородом по ходу радиолиза.

4. Существенным фактом является широкий набор газов радиолиза, среди которых сравнительно много изомерных структур (вероятно, вторичного происхождения). Полный состав газов радиолиза приводится, насколько нам известно, впервые.

5. В газах радиолиза раствора дибензилсульфида в гептане отсутствует сероводород. Это указывает, что разложение дибензилсульфида с выделением сероводорода не превышало в рассмотренных случаях 10% от общего количества дибензилсульфида. Таким образом, в основе защиты в этом случае, возможно, лежит передача возбуждения.

Авторы выражают благодарность акад. С. И. Миронову и чл.-корр. АН СССР К. П. Лавровскому за ценные советы и Н. Н. Наймушину за помощь в проведении газовых анализов.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
3 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. И. Косуров, Приборы и техн. эксперим., № 3, 90 (1956). <sup>2</sup> А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, 9, Изд. АН СССР, 1957; А. М. Бродский, К. П. Лавровский и др., Хим. и технол. топлив и масел, № 11 (1958). <sup>3</sup> Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Н. Я. Черняк, ДАН, 119, 307 (1958). <sup>4</sup> Н. А. Dewhurst, J. Phys. Chem., 61, 1466 (1957). <sup>5</sup> М. Дей, Г. Штейн, Сборн. Радиационная химия, ИЛ, 1953, стр. 235.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. ЗАЙЦЕВ и Р. И. СОЛОУХИН

К ВОПРОСУ О ВОСПЛАМЕНЕНИИ АДИАБАТИЧЕСКИ НАГРЕТОЙ  
ГАЗОВОЙ СМЕСИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 VI 1958)

В работах <sup>(1-4)</sup>, посвященных изучению воспламенения гомогенных газовых смесей в условиях быстрого адиабатического нагрева, были отмечены следующие особенности явления: существование конечного периода индукции и возникновение очагов воспламенения в начальной стадии процесса. Однако детального изучения процесса возникновения и развития очагов воспламенения не удалось провести из-за недостаточно высокой разрешающей способности регистрирующей аппаратуры.

В настоящей работе исследуется возникновение и развитие экзотермической реакции в гомогенной газовой среде, адиабатически нагретой до температур 600—1400° при давлениях 1—3 атм. Опыты проводились на ударной трубе <sup>(5)</sup>. Сечение внутреннего канала составляло 40 × 40 мм, длина камеры низкого давления равнялась 2 м, длина камеры высокого давления 0,7 м. В исследуемой смеси, находящейся в камере низкого давления, создавалась ударная волна *S*, которая распространялась вдоль канала и нормально отражалась от торца камеры. Интенсивность волны выбиралась таким образом, что температура *T*<sub>2</sub> за фронтом отраженной ударной волны *R* находилась в исследуемом диапазоне. При этом значение температуры *T*<sub>1</sub>, за волной *S* не превышало 500°. Боковые стенки секции, в которой происходило нормальное отражение волны *S* от торца камеры, были выполнены из плоскопараллельных пластин оптического стекла. Изменения плотности в этой секции, длина которой составляла 158 мм, регистрировались шлирен-методом с помощью прибора ИАБ-451 как методом высокочастотной кадровой съемки (рис. 1), так и методом развертки (рис. 2). В верхней стенке и в торце камеры были вмонтированы импульсные пьезоэлектрические датчики давления <sup>(6)</sup>.

Исследование процессов воспламенения проводилось в кислородо-водородных смесях. Шлирен-снимки исследуемого состояния газа, а также давление, зарегистрированное на стенках камеры, свидетельствуют о том, что газ за волной *R* испытывает малые возмущения давления и плотности. Амплитуда колебания давления не превышает 5% от абсолютного значения. Колебания плотности не превышают 0,5% от абсолютного значения. Заметим, однако, что указанные возмущения плотности и давления за отраженной волной *R* наблюдаются также и в инертных газах — в воздухе, азоте. Таким образом, природа этих возмущений не связана со специфическими свойствами химически реагирующей газовой смеси.

Пользуясь значениями давления *P*<sub>0</sub> и температуры *T*<sub>0</sub> перед волной *S* и скоростью ее движения, определяемой по шлирен-снимкам, давление *P*<sub>2</sub> и температура *T*<sub>2</sub> исследуемой смеси в состоянии за волной *R* рассчитываются по известным формулам газодинамики. Рассчитанное значение давления совпадает с экспериментально замеренным. На этом основании использовалось расчетное значение температуры *T*<sub>2</sub> при описании процесса. Наблюдаемые экспериментально возмущения оптической плотности

в исследуемой области не превышают 0,5%, соответствующие этим изменениям колебания температуры не превосходят  $10^{\circ}$ . Отметим, что вследствие взаимодействия отраженного ударного фронта  $R$  с пограничным слоем потока (7), следующего за волной  $S$ , происходит искривление поверхности фронта  $R$ , что приводит к видимому расширению фронта на шлирен-снимках (рис. 1, 2).

Процесс воспламенения в адиабатически нагретой смеси происходит следующим образом. Видимая реакция, сопровождающаяся интенсивным излучением света и резким изменением термодинамических параметров газовой смеси, возникает первоначально в одной или нескольких точках исследуемого объема — центрах реакции. Занимая первоначально малый объем возле центра реакции, область газа, в которой происходит видимая реакция — очаг воспламенения, с течением времени увеличивается. Значение скорости движения фронта очага воспламенения при температуре смеси  $900^{\circ}$  равняется 180—200 м/сек. После того, как в исследуемом объеме газовой смеси происходит слияние нескольких очагов воспламенения, в образовавшейся при этом области наблюдается возникновение

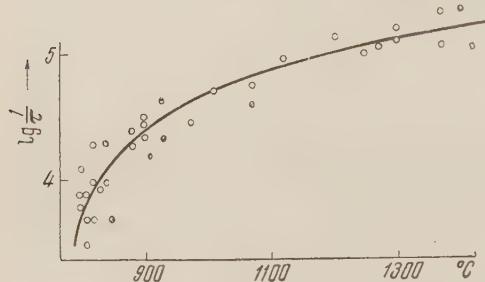


Рис. 3. Зависимость задержки воспламенения смеси  $H_2 + O_2$  от температуры

ударных разрывов. Скорость движения фронта вновь образовавшейся области возрастает до значения порядка 2000 м/сек. На рис. 1 центр реакции зафиксирован на десятом кадре, на следующем кадре зарегистрирована область воспламенения. Скорость движения ее фронта равна 1900 м/сек. Количественное изучение описываемого выше процесса проводилось с помощью шлирен-снимков по методу развертки. Типичная фотография процесса, полученная по этому методу, приведена на рис. 2. Абсолютная ошибка в определении скорости движения волн  $S$ ,  $R$ , детонационного и нормального горения не превышает 20 м/сек, ошибка в определении момента возникновения центра реакции не превышает  $\pm 2 \mu\text{сек}$ .

Вероятность возникновения центра реакции в фиксированной точке исследуемого объема зависит от промежутков времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , в течение которых выбранная часть объема газа находилась при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно. Нагрев газа от температуры  $T_0$  до температуры  $T_2$  осуществляется волной  $S$ , нагрев от  $T_1$  до  $T_2$  — волной  $R$ . Задержка воспламенения смеси, мгновенно нагретой от температуры  $T_0$  до температуры  $T$ , измеряется промежутком времени  $\tau$  от момента нагрева смеси до момента появления в ней первого центра реакции. Интервал времени  $\tau_2(x)$  между моментом мгновенного нагрева от  $T_1$  до  $T_2$  слоя смеси, расположенного на расстоянии  $x$  от торца камеры, до момента возникновения в нем центра реакции уменьшается с увеличением  $x$ , т. е. с увеличением времени пребывания рассматриваемого объема смеси при температуре  $T_1$ . По значениям  $\tau_2(x)$  экспериментально определяемым из шлирен-снимков процесса, определялось значение  $\tau$ , равное  $\tau_2(0)$ . Экспериментальные значения величины  $lg 1/\tau$  в зависимости от температуры  $T$  приведены на рис. 3. Изменения величины  $lg 1/\tau$  в зависимости от давления в области от 1 до 3 атм малы по сравнению с ее абсолютным значением. Экспериментально определенные величины периода задержки воспламенения удовлетворительно совпадают с величиной периода индукции, рассчитанного по цепной теории (8, 9).

Нам представляется, что процесс воспламенения в описанных выше условиях развивается следующим образом. В объеме газа после его нагрева происходит увеличение концентрации активных промежуточных продуктов (7). По истечении периода индукции в определенных точках объема



Рис. 1. Шлирен-снимок процесса воспламенения. Частота съемки 35 000 кадров в секунду.  
о. в.— очаг воспламенения

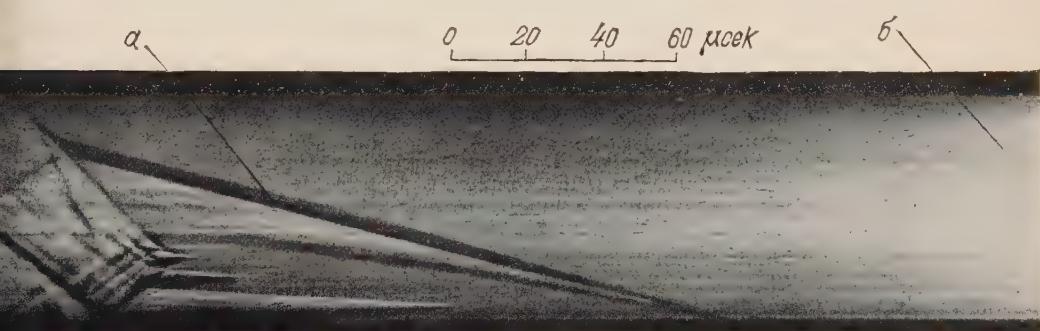


Рис. 2. Шлирен-снимок процесса воспламенения по методу развертки. а — след волны R,  
б — след волны S

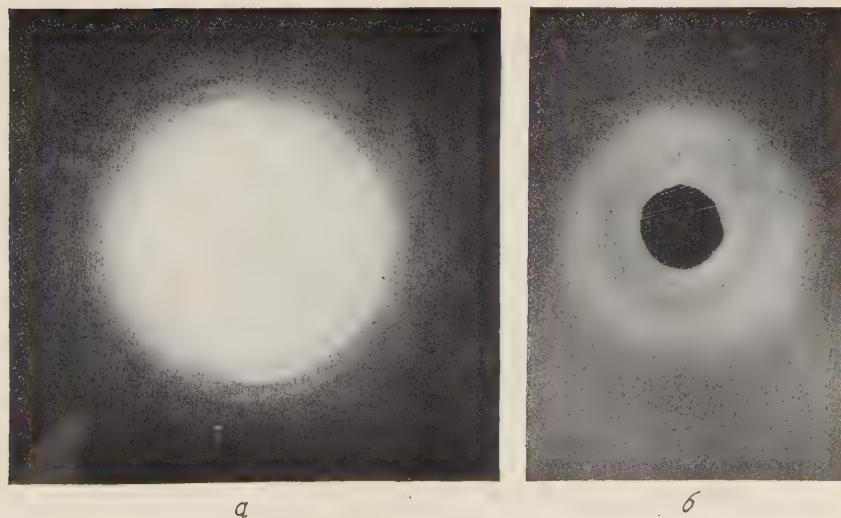


Рис. 4. Рентгенограммы изотактического (а) и аморфного (б) образцов полистирола



создаются условия, приводящие к лавинному ускорению реакции в этой части объема — образуется центр реакции. Дальнейшее развитие реакции из центра на прилегающие слои смеси определяется процессами нормального распространения фронта пламени. Благодаря тому, что в адиабатических нагретой смеси всегда возникает система очагов, воспламенение некоторых элементов объема происходит в условиях всестороннего окружения последних фронтами горения. Это приводит к образованию локальных взрывов, сопровождающихся возникновением в продуктах горения ударных разрывов, наблюдавшихся экспериментально. Ударные разрывы, переходя в область несгоревшего газа, образуют фронты детонационного горения.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить глубокую благодарность А. С. Предводителеву, Е. В. Ступоченко и Т. В. Баженовой за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского  
Академии наук СССР

Поступило  
11 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Б. Зельдович, И. Я. Шляпинтох, ДАН, 65, № 6, 871 (1949).  
J. Livengood, W. Leary, Ind. and Eng. Chem., 43, № 12, 2797 (1951). <sup>3</sup> А. Едероп, О. Saunders, A. Lefebvre, N. Mooge, 4 Sympos. on Combustion, paper № 51, Baltimore, 1953. <sup>4</sup> M. Steinberg, W. Kaskan, 5 Sympos. on Combustion, paper № 74, N. Y., 1955. <sup>5</sup> Р. И. Солоухин, Тр. 4-й конфер. ЭНИН, М., 1959. <sup>6</sup> С. Г. Зайцев, Приборы и техн. эксперим., № 6 (1958). <sup>7</sup> Н. Марк, J. Aeronaut Sci., 24, 304 (1957). <sup>8</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934. <sup>9</sup> А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, М.—Л., 1949.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Г. КИСЕЛЕВА и Б. Н. КАБАНОВ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ДВУОКИСИ СВИНЦА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VI 1958)

Явление полиморфизма для случая двуокиси свинца описано в ряде работ (1-5). Установлено, что  $PbO_2$  существует в двух модификациях: тетрагональной ( $\beta$ -форма) и ромбической ( $\alpha$ -форма). Возникновение той или другой модификации двуокиси свинца зависит от условий ее получения. Так,  $\alpha$ -форма получается анодным осаждением из нейтральных или щелочных растворов солей свинца, окислением  $PbSO_4$  в разбавленных растворах  $H_2SO_4$  и превращением из  $\beta$ -формы под давлением;  $\beta$ -форма — окислением  $PbSO_4$  в крепких растворах  $H_2SO_4$ .

Анализ имеющихся данных показывает, что условия получения  $\alpha$ - или  $\beta$ -формы при нормальном давлении различаются, в сущности, тем, что образование  $PbO_2$  идет при наличии или в отсутствие  $H_2SO_4$ . Поэтому можно было предположить, что получение разных кристаллических форм связано с адсорбцией серной кислоты, которая, как показано ранее, удерживается на  $PbO_2$  оченьочно и в больших количествах (6).

Для подтверждения этого предположения мы провели сравнительные измерения адсорбционной способности и исследование структуры электро-дов из  $PbO_2$ , полученных в различных условиях. Результаты приводятся в табл. 1. Адсорбционные измерения производились радиохимическим методом по изменению активности электродов; исследование структуры — рентгенографическим методом \*. Исходные электроды из  $PbO_2$  получались в виде гладкого осадка на золоте из 15 %-го раствора  $Pb(NO_3)_2$  при плотности тока  $2 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$ .

В соответствии с литературными данными, осадки, полученные нами из нейтрального раствора или окислением  $PbSO_4$  в 0,01 N  $H_2SO_4$ , состояли в основном из  $\alpha$ - $PbO_2$ . В результате электрохимической рекристаллизации электрода в 8 N  $H_2SO_4$ , а именно, катодного восстановления до  $PbSO_4$  с последующим анодным окислением до  $PbO_2$  происходит необратимая адсорбция  $H_2SO_4$  на  $PbO_2$  и превращение  $\alpha$ - $PbO_2$  в  $\beta$ - $PbO_2$  \*\*. Величина адсорбции в 8 N  $H_2SO_4$  составляет от  $6 \cdot 10^{-8}$  до  $40 \cdot 10^{-8} \text{ M/см}^2$  в зависимости от толщины слоя  $PbO_2$ . Адсорбированная  $H_2SO_4$  может быть удалена из осадка  $PbO_2$  при помощи вытеснения ее с электрода адсорбирующимся кобальтом (6). Был проведен рентгеноструктурный анализ двуокиси свинца, которая после осаждения ее из 8 N  $H_2SO_4$  в течение 10—15 час. анодно поляризовалась в растворе 8 N  $H_2SO_4$  + 5 %  $CoSO_4$ . Оказалось, что десорбция  $H_2SO_4$  сопровождается превращением  $\beta$ - $PbO_2$  в  $\alpha$ - $PbO_2$ .

Относительно природы адсорбции  $H_2SO_4$  на  $PbO_2$  можно сделать пред-

\* Мы выражаем глубокую благодарность З. В. Семеновой за выполнение рентгеноструктурного анализа образцов двуокиси свинца.

\*\* Следует отметить, что в чистом виде ни одна из модификаций в этих условиях не получается. Во всех случаях мы имели смесь обеих кристаллических форм, но из нейтрального раствора осаждается смесь, в основном состоящая из  $\alpha$ -формы, а из кислого —  $\beta$ -формы. Эти осадки мы условно называем соответственно  $\alpha$ - $PbO_2$  и  $\beta$ - $PbO_2$ .

положение, что поглощение  $H_2SO_4$  происходит в объеме электрода на интеркристаллической поверхности. Об этом свидетельствуют большая величина адсорбции и зависимость ее от толщины слоя  $PbO_2$  (табл. 1). Кроме того,

Таблица 1

PbO из раствора	Форма $PbO_2$	Толщ. слоя $PbO_2$ в $\mu$	Адсорбция $H_2SO_4$ в молях		
			$M/cm^2$ на вид. по- верхн.	$M/cm^2$	$M/cm^2$ на интеркрист. поверхн.
$Pb(NO_3)_2$	$\alpha$	2—30	—	—	—
0,01N $H_2SO_4$	$\alpha$	20	$0,01 \cdot 10^{-8}$	—	—
8N $H_2SO_4$	$\beta$	2	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-11}$
8N $H_2SO_4$	$\beta$	20	$40 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-11}$
8N $H_2SO_4$ + + $CoSO_4$	$\beta \rightarrow \alpha$	Намазной электрод			Десорбция (6)

установлено, что заметная необратимая адсорбция происходит лишь в процессе образования  $PbO_2$  из  $PbSO_4$ , и не наблюдается при длительной анодной поляризации  $PbO_2$  в  $H_2SO_4$  \*. Это, по-видимому, означает, что серная кислота адсорбируется не на готовом осадке двуокиси свинца, а в процессе его образования \*\*. Интересно отметить, что в 8N  $H_2SO_4$  кристаллы  $PbO_2$  получаются в 100 раз более мелкими (по линейным размерам), чем в растворах  $Pb(NO_3)_2$  или 0,01N  $H_2SO_4$ . Это можно объяснить известным явлением затруднения роста кристаллов благодаря хемосорбции.

Известно, что с изменением кристаллической модификации происходит изменение ряда свойств вещества. В связи с этим представляло интерес сравнить электрохимическое поведение  $\alpha$ - и  $\beta$ - $PbO_2$ . Для этого на гладких электродах из  $PbO_2$  тетрагональной и ромбической модификаций были измерены скорости анодного образования  $PbO_2$  из  $PbSO_4$  и катодного восстановления  $PbO_2$ . Измерение скорости этих реакций производилось путем снятия кривых перенапряжения в 8N  $H_2SO_4$ . Для измерения перенапряжения электрод частично разряжался, т. е. часть  $PbO_2$  переводилась в  $PbSO_4$ . Кривые, изображающие зависимость  $\varphi - \lg i$  для двух разных модификаций  $PbO_2$ , представлены на рис. 1 \*\*\*. Анодные кривые, снятые быстро и при малых плотностях тока, а также катодные кривые, идут параллельно друг другу со смещением на 30—40 мв. Ток обмена на обеих модификациях почти одинаков. Ход кривых определяется отклонениями величины кон-

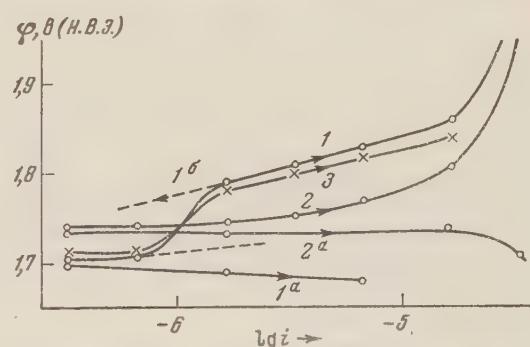


Рис. 1. Кривые перенапряжения. 1 и 1а —  $\alpha$ - $PbO_2$  из раствора  $Pb(NO_3)_2$ , 2 и 2а —  $\beta$ - $PbO_2$  из 8N  $H_2SO_4$ , 3 —  $\alpha$ - $PbO_2$  из 8N  $NH_4SO_4$  + 5%  $CoSO_4$

$PbO_2$  из  $PbSO_4$  и катодного восстановления  $PbO_2$  из  $PbSO_4$ . Для измерения перенапряжения электрод частично разряжался, т. е. часть  $PbO_2$  переводилась в  $PbSO_4$ . Кривые, изображающие зависимость  $\varphi - \lg i$  для двух разных модификаций  $PbO_2$ , представлены на рис. 1 \*\*\*. Анодные кривые, снятые быстро и при малых плотностях тока, а также катодные кривые, идут параллельно друг другу со смещением на 30—40 мв. Ток обмена на обеих модификациях почти одинаков. Ход кривых определяется отклонениями величины кон-

\* В присутствии в растворе  $CoSO_4$  изменение кристаллической модификации и адсорбции  $H_2SO_4$  при непрерывной анодной поляризации могут быть объяснены рекристаллизацией, протекающей по схеме  $\beta$ - $PbO_2 \rightarrow PbSO_4 \rightarrow \alpha$ - $PbO_2$ . Процесс этот ускоряется в присутствии  $CoSO_4$  из-за снижения перенапряжения кислорода и, следовательно, приближения потенциала электрода к равновесному. Возможно также, что главную роль играет преимущественное восстановление  $\beta$ - $PbO_2$ , происходящее за счет выделения кислорода.

\*\* Поглощение  $H_2SO_4$  нельзя объяснить тем, что  $H_2SO_4$  образует с  $PbO_2$  стехиометрическое соединение (?), так как при этом количество поглощенной  $H_2SO_4$  должно было бы быть на два порядка больше, чем на опыте.

\*\*\* Все кривые сняты на одном и том же электроде в порядке их нумерации.

центрации  $\text{PbSO}_4$  у поверхности электрода от величины концентрации насыщения. Однако на  $\alpha\text{-PbO}_2$  в области плотностей тока  $10^{-6}$  —  $3 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$  перенапряжение анодного процесса при одной и той же плотности тока растет во времени, повышаясь, примерно, на 80 мв. Поэтому сравнительно медленно (в течение 3—4 час.) снятая кривая имеет аномальный вид (рис. 1,3) и при обратном порядке измерения, от больших плотностей тока к меньшим, наблюдается гистерезис (пунктир, кривая 1б). После анодной поляризации  $\text{PbO}_2$  в течение 10—15 час. в 8  $N \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{CoSO}_4$ , при которой происходит десорбция  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\beta\text{-PbO}_2$  превращается в  $\alpha\text{-PbO}_2$ , окисление  $\text{PbSO}_4$  оказывается замедленным и кривая перенапряжения (рис. 1,3) идет почти так же, как на  $\alpha\text{-PbO}_2$ , полученном из нейтрального раствора.

Замедленность процесса окисления  $\text{PbSO}_4$  на  $\alpha\text{-PbO}_2$  в 8  $N \text{ H}_2\text{SO}_4$ , вероятно, связана с затруднением процесса электрокристаллизации (9), ко-

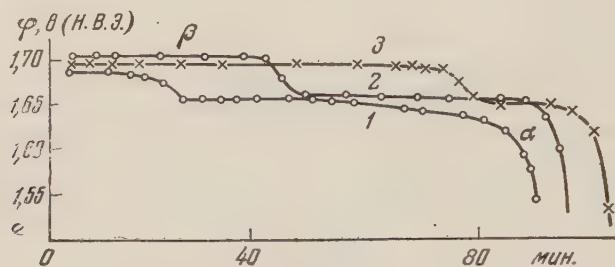


Рис. 2. Восстановление  $\text{PbO}_2$  (разрядные кривые). 1 — 25%  $\beta\text{-PbO}_2$ , 2 — 50%  $\beta\text{-PbO}_2$ , 3 — 75%  $\beta\text{-PbO}_2$

торое можно объяснить адсорбцией  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Известно, что анодное окисление ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в 8  $N \text{ H}_2\text{SO}_4$  приводит к образованию  $\beta\text{-PbO}_2$ . Если электродом является  $\text{PbO}_2$  той же модификации, то процесс электрокристаллизации идет легко, так как продолжается рост имеющейся кристаллической решетки (10). В случае же электрода из  $\alpha\text{-PbO}_2$ , на котором еще не успела адсорбироваться  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на активных точках легко образуется осадок  $\alpha\text{-PbO}_2$ . Постепенно число активных мест уменьшается, вероятно, из-за специфической адсорбции  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (которая происходит медленно), из-за чего постепенно прекращается выделение  $\alpha\text{-PbO}_2$ . После этого, уже при повышенном перенапряжении, может образовываться только  $\beta\text{-PbO}_2$ . В этом случае повышение перенапряжения обусловлено не только образованием осадка на поверхности, которая является чужеродной по отношению к образующейся  $\text{PbO}_2$ , но и адсорбцией на этой поверхности серной кислоты. Поэтому скорость процесса после получения первых порций осадка не увеличивается, как этого следовало бы ожидать. По-видимому, достигнутое повышение потенциала способствует весьма большой специфической адсорбции  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которая затрудняет рост образующихся зародышей  $\text{PbO}_2$ , и процесс продолжает идти с замедленной скоростью.

Судя по кривым 1а, и 2а (рис. 1) при данном потенциале восстановление  $\alpha\text{-PbO}_2$  идет с несравненно меньшей скоростью, чем  $\beta\text{-PbO}_2$ . В соответствии с этим, при разряде электрода, состоящего из смеси обеих модификаций  $\text{PbO}_2$ , на разрядной кривой потенциал — время появляются две задержки, различающиеся по величине потенциала, приблизительно, на 30 мв (рис. 2). Исходным материалом для получения таких электродов служила  $\alpha\text{-PbO}_2$ , осажденная из нейтрального раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , или из 0,01  $N \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Частичным восстановлением  $\text{PbO}_2$  с последующим окислением образовавшегося  $\text{PbSO}_4$  в 8  $N \text{ H}_2\text{SO}_4$  соответствующая часть  $\alpha\text{-PbO}_2$  превращалась в  $\beta\text{-PbO}_2$ . Длина первой площадки определяется количеством  $\beta\text{-PbO}_2$ . В случае кривых 1, 2 и 3 на рис. 2 частичный предварительный разряд  $\alpha\text{-PbO}_2$  составлял соответственно 25, 50 и 75% емкости.

Аналогичное явление наблюдалось в опытах Рючи и Каган (1). Однако авторы склонны были объяснить его как различием потенциалов разряда  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> и  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, так и явлениями пассивации. Бэрбанк (5) пришел к выводу о замедленности разряда  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> на основании того экспериментального факта, что в продуктах коррозии свинца, покрытого смесью  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> и  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, наряду с PbSO<sub>4</sub> обнаруживается  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>.

Таким образом, проведенное исследование позволяет считать, что причиной замедления процесса PbO<sub>2</sub> → PbSO<sub>4</sub>, а также образования  $\beta$ -формы является химическая адсорбция серной кислоты на поверхности PbO<sub>2</sub>. Влияние адсорбции H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на скорость другого анодного процесса на PbO<sub>2</sub> (выделение кислорода) было уже установлено ранее (6).

В заключение следует отметить, что дальнейшее изучение условий возникновения различных модификаций двуокиси свинца и их свойств представляет практический интерес. Так, на примере осадков двуокиси свинца на золоте мы наблюдали значительную разницу в механической прочности между осадками  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> и  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Кроме того, известно, что твердость у PbO<sub>2</sub> из 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> меньше, чем у PbO<sub>2</sub> из 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (11). Следовательно возможно, что так называемое «оползание» активной массы положительного электрода в свинцовом аккумуляторе связано с понижением прочности за счет превращения  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> в  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> в процессе циклирования (3).

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
10 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Камауата, Т. Фукимото, J. Soc. Chem. Japan, **49**, 155 (1946).  
<sup>2</sup> А. И. Заславский, Ю. Д. Кондрашов, С. С. Толкачев, ДАН, **75**, 559 (1950). <sup>3</sup> Н. Воде, Е. Восс, Zs. f. Electrochem., **60**, 1053 (1956). <sup>4</sup> Р. Рюетсхи, В. Д. Чахан, J. Electrochem. Soc., **104**, 406 (1957). <sup>5</sup> Ж. Вигбапк, А. С. Симон, J. Electrochem. Soc., **100**, 11 (1953). <sup>6</sup> И. Г. Киселева, Б. Н. Кабанов, ДАН, **108**, 864 (1956). <sup>7</sup> Р. Вон Копов, Tekn. Fögen. Förhand., **74**, № 12, 257 (1954). <sup>8</sup> Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, ДАН, **99**, 804 (1954). <sup>9</sup> М. Fleischmann, Н. R. Thirsk, Trans. Farad. Soc., **51**, 71 (1955). <sup>10</sup> П. Д. Данков, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 1943, стр. 121. <sup>11</sup> Д. И. Лейкис, Е. К. Венстрим, ДАН, **112**, 971 (1957).

С. М. ҚОГАРКО, В. И. СКОБЕЛКИН и А. Н. КАЗАКОВ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УДАРНЫХ ВОЛН С ФРОНТОМ ПЛАМЕНИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 21 VI 1958)

Рассматривается задача об усилении ударных волн при их взаимодействии с фронтом пламени за счет изменения процесса нормального горения в ударной волне.

Пусть  $p_i$ -давление,  $\rho$ -плотность,  $T_i$ -температура,  $c_i$ -скорость звука,  $u_i$ -скорость газа относительно неподвижной системы координат.

По горючему газу с параметрами  $p_0$ ,  $\rho_0$ ,  $T_0$  и  $u_0$  распространяется со скоростью  $\lambda_0$  относительно частиц газа фронт пламени, который переводит горючий газ в состояние с параметрами  $p_1$ ,  $\rho_1$ ,  $T_1$  и  $u_1$ . Навстречу фронту пламени (или вслед за ним) идет ударная волна амплитуды  $\Delta p_0 = \frac{p'_0 - p_0}{p_0}$ , образующая за собой состояние газа с параметрами  $p'_0$ ,  $\rho'_0$ ,  $T'_0$  и  $u'_0$ .

Предположим, что длина ударной волны достаточно велика по сравнению с зоной реакции (время нахождения зоны реакции в ударной волне больше времени реакции). Такая ударная волна взаимодействует с фронтом пламени следующим образом.

1. На фронте пламени, как на границе раздела двух сред, ударная волна перестраивается. Возникают преломленная и отраженная волны<sup>(1)</sup>. Коэффициент преломления определяется из условия перехода ударной волны из среды с параметрами  $p_0$ ,  $\rho_0$ ,  $T_0$  в среду с параметрами  $p_1$ ,  $\rho_1$ ,  $T_1$  или обратно<sup>(2)</sup>. Фронт пламени при этом приближенно можно рассматривать как контактный разрыв.

Для слабых ударных волн, распространяющихся из холодного газа в горячий, коэффициент преломления  $\xi_- = \frac{2}{1 + \sqrt{T_1/T_0}}$ ; для волн, распространяющихся в обратном направлении,  $\xi_+ = \frac{2 \sqrt{T_1/T_0}}{1 + \sqrt{T_1/T_0}}$ .

2. При прохождении через фронт пламени ударная волна сжимает газ в зоне реакции и повышает в ней температуру газа до  $T^* > T_1$ . Рост температуры в зоне реакции ведет к увеличению скорости реакции, что, в свою очередь, вызывает увеличение скорости распространения пламени.

Такое увеличение скорости распространения пламени происходит достаточно быстро (за время порядка времени реакции). Поэтому указанный процесс можно рассматривать как некоторую вспышку в потоке газа за фронтом ударной волны, приводящую к обрывованию двух дополнительных (усиливающих) ударных волн, распространяющихся в противоположных направлениях от фронта пламени.

Фронт ударной волны движется с дозвуковой скоростью относительно возмущенного газа и, следовательно, любое возмущение в потоке за ударным фронтом способно догнать этот фронт и перестроить его.

Увеличение скорости распространения пламени происходит не мгновенно после прихода ударной волны, а спустя некоторое время релаксации

время, в течение которого мгновенно измененные ударной волной условия протекания реакции не вызывают существенных изменений диффузионных и тепловых потоков из зоны реакции). Время релаксации одного порядка с временем реакции (3).

На рис. 1 схематически изображено усиление ударной волны при прохождении через фронт пламени.

Состояния 1 и 2 образуются при преломлении и отражении ударной волны на фронте пламени; 1' и 2' — усиливающие ударные волны; 0 и 3 — начальное состояние системы.

Пользуясь соотношениями на ударном фронте, можно все величины в областях 1' и 2' выразить (4) соответственно через  $M_1$  и  $M_2$ , где  $M_1 = \frac{(v_{01})}{C_1}$  и  $M_2 = \frac{(v_{02})}{C_2}$ ;  $v_{01}$  и  $v_{02}$  — скорость газа относительно поверхностей разрыва I и II;  $C_1$  и  $C_2$  определены через скорость звука в горючем газе  $C_0$ .

Выражая  $\Delta p_1 = \frac{p_1 - p_1}{p_1}$ ,  $\Delta p_2 = \frac{p_2 - p_2}{p_2}$ ,  $u'_1$  и  $u'_2$  через  $M_1$  и  $M_2$ , и подставляя их в уравнения

$$\begin{aligned} p'_1 &= p'_2 \\ u'_2 &= u'_1 + \frac{(\gamma - 1) Q \lambda^*}{C_1^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

праведливые на фронте пламени, получаем  $M_1 = M_2 = M$  и уравнение относительно  $M$ :

$$M^6 + \lambda_0 A M^5 + a_1 M^4 - a_2 M^3 - a_3 M^2 + a_4 M + a_4 = 0, \quad (2)$$

в котором все коэффициенты выражены через начальные параметры:

$$\begin{aligned} A &= \frac{(\gamma - 1) Q}{(1 - \mu^2) C_1^3 \left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right)}; \quad \mu^2 = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1}; \\ a_1 &= \frac{1 - \mu^2 - 3\mu^4}{\mu^2 + \mu^4}; \quad a_2 = \frac{\lambda^* - \lambda_0 + 2\mu^4 \lambda_0}{\mu^2 + \mu^4}; \\ a_3 &= \frac{1 + \mu^2 - 3\mu^4}{\mu^2 + \mu^4}; \quad a_4 = \frac{1 - \mu^2}{1 + \mu^2}. \end{aligned}$$

Для расчета новой скорости распространения пламени  $\lambda^*$  воспользуемся теорией Зельдовича (5):

$$\frac{\lambda^*}{\lambda_0} = \frac{T_2^*}{T_2} \sqrt{\frac{T_2 - T_0}{T_2^* - T_0}} \exp \frac{E}{2RT_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_2^*}\right). \quad (3)$$

Здесь отношение  $\frac{T_2^*}{T_2} = \frac{1 + \Delta p_0 + (1 + \Delta p_0)^2 \mu^2}{1 + \Delta p_0 + \mu^2}$  получено из адиабаты Гюго-шию (  $T_2$  — температура горения,  $E$  — энергия активации,  $R$  — газовая постоянная,  $Q$  — теплота сгорания).

Из (2) и (3) следует, что амплитуда усиливающей ударной волны зависит от амплитуды начальной ударной волны  $\Delta p_0$ , а также от кинетических свойств горючей смеси (скорость реакции, теплотворная способность топлива, энергия активации и др.).

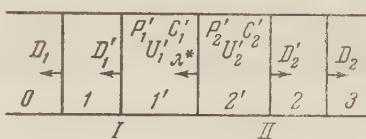


Рис. 1

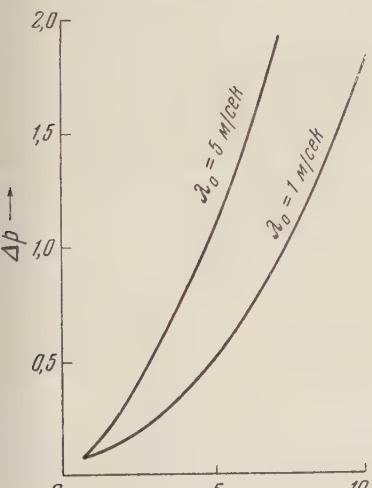


Рис. 2

На рис. 2 приведен график зависимости амплитуды усиливающей ударной волны от величины сжатия в зоне реакции для двух скоростей распространения пламени ( $\lambda_0 = 1$  м/сек и  $\lambda_0 = 5$  м/сек).

Общее усиление ударной волны определяется процессом релаксации (3), который в данной статье не рассматривается, и конечным изменением нормальной скорости распространения пламени в ударной волне после релаксации. Для слабых волн главное значение имеет релаксационное усиление.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
11 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Е. Коchin, Собр. соч., 1—2, Изд. АН СССР, 1949. <sup>2</sup> Г. М. Бам-Зеликович, Сборн. Теор. гидродин., № 4 (1949); № 9 (1952). <sup>3</sup> С. М. Когарков, В. И. Скобелкин, ДАН, 120, № 6 (1958). <sup>4</sup> Р. Курант, К. Фридрихс, Сверхзвуковое течение и ударные волны, ИЛ, 1950. <sup>5</sup> Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 14 в. 3 (1948).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. СМИЛГА и член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

**РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКА  
В ЯВЛЕНИЯХ АДГЕЗИИ**

В работах (1-3) рассмотрена электростатическая составляющая силы адгезии на контакте металл — диэлектрик (1, 2) и полупроводник — металл (3). Наличие на границе твердых тел значительных электрических полей при определенных условиях может приводить к практическим существенным значениям силы сцепления между твердыми телами порядка нескольких килограммов на квадратный сантиметр. Однако в этих расчетах не учитывалось наличие поверхностных состояний в полупроводнике. Между тем их учет представляется крайне интересным. Легко видеть, что для того, чтобы электростатическая составляющая силы адгезии достигала значений порядка десятков килограммов на квадратный сантиметр, соответствующих адгезионной прочности промышленных клеев, необходимо, чтобы значения электрического поля на границе металл — полупроводник достигали нескольких миллионов вольт на сантиметр — случай маловероятный для контакта металл — полупроводник без поверхностных состояний.

С другой стороны, при контакте двух металлов на границе возникают именно такие поля, в чем легко убедиться из простых расчетов. При разделении двух разнородных металлов электростатическая слагающаяся сила адгезии может не проявиться, так как ввиду большой проводимости заряды стекают с уже разделенных участков на те, которые еще находятся в контакте (одновременный отрыв по всей плоскости контакта, естественно, никогда не осуществляется). Если бы, однако, проводимость была ничтожно мала и подобной рекомбинации зарядов не происходило, то имелась бы весьма значительная адгезия одного металла к другому. (Заметим, что рекомбинация зарядов двойного слоя благодаря туннельному эффекту, хотя и уменьшает силу адгезии, но роль ее значительно менее существенна, чем роль рекомбинации ввиду значительной проводимости разделяемых тел.) В связи с вышесказанным следует ожидать, что полупроводник с большим числом поверхностных состояний является весьма благодарным объектом для получения значительной адгезии, так как, с одной стороны, происходит «металлизация» поверхности полупроводника (на поверхности создается дозервуар для электрических зарядов), а с другой стороны большое число экспериментальных фактов (4) указывает, что поверхностная проводимость полупроводников весьма мала. Независимо от изложенных соображений представляется необходимым учесть поверхностные состояния, чтобы приблизить теоретическую схему к реальным объектам.

Как известно, поверхностные состояния могут возникать как в результате обрыва периодической структуры (поверхностные зоны И. Е. Тамма), так и в результате присутствия на поверхности большого числа примесных центров.

В рассматриваемой ниже схеме мы учтем поверхностные уровни второго типа, причем будем считать, что имеются два типа поверхностных состояний — доноры и акцепторы. Эта схема по существу совпадает со схемой Бардина и Бреттэна (4), предложенной для объяснения выпрямляющих свойств германия. Используемая модель обладает тем преимуществом, что дает возможность хорошо классифицировать качественные закономерности, имея в то же время весьма общий характер. Так же как и в (2, 3), рассматривается полупроводник с носителями одного типа.

Прежде чем перейти к решению задачи, отметим еще один аспект проблемы поверхностных состояний в адгезии, представляющий общий интерес. С микроскопической точки зрения электростатическая теория адгезии должна рассматривать донорно-акцепторную связь между поверхностями контакта. Довольно очевидно, что изучение перераспределения плотности электронного газа при контакте твердых тел совершенно аналогично задаче определения электронной плотности в какой-либо гетерополярной молекуле, с той весьма существенной разницей, что в случае твердых тел мы можем воспользоваться методами статистики и провести феноменологическое описание явления, тогда как определение электронной плотности в молекуле требует трудных квантовомеханических расчетов. Учет поверхностных состояний ничего не изменяет в методике расчета, и таким образом мы имеем возможность феноменологически рассмотреть донорно-акцепторную химическую связь и учесть влияние функциональных донорных или акцепторных групп, вносимых на поверхность.

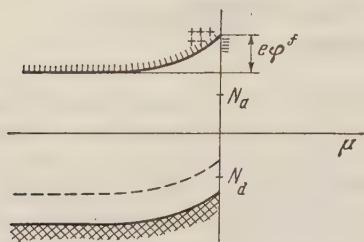


Рис. 1

Стоит, пожалуй, отметить, что подобная связь в случае склеивания твердых тел вызывает особый интерес ввиду дальнодействующего характера сил (поле заряженной плоскости постоянно), что приводит, во-первых, к большей прочности соединения по отношению к ударным нагрузкам, которые дают малые полости, захлопывающиеся после снятия нагрузки, во-вторых, к росту работы отрыва пропорционально квадрату числа единичных донорно-акцепторных связей.

**Постановка и решение задачи.** Рассматривается полупроводник с носителями одного типа (для определенности в дальнейшем рассматривается электронный полупроводник). Расположение поверхностных уровней видно на рис. 1 (т. е. мы предполагаем, что на поверхности имеется всего два типа уровней, причем акцепторные уровни расположены над, а донорные под уровнем Ферми). Схема рис. 1 соответствует случаю, когда поверхность заряжена отрицательно. Здесь  $\mu$  — уровень Ферми,  $N_a$  и  $N_d$  — акцепторные и донорные уровни на поверхности,  $e\varphi$  — величина изгиба зон у свободной поверхности полупроводника. В случае контакта полупроводника с металлом через малый зазор  $d$ -зонная схема имеет вид, показанный на рис. 2. Здесь показан случай, когда работа выхода металла больше работы выхода полупроводника и напряженности поля имеют один и тот же знак с обеих сторон поверхности полупроводника. Знак заряда поверхности, вообще говоря, не определен. На рис. 2  $E_3$  и  $E_{\text{ви}}$  означают электрические поля в зазоре и внутри полупроводника.

Возможен и другой случай. Случай, изображенный на рис. 3, интересен тем, что электрическое поле имеет различный знак с обеих сторон поверхности полупроводника. Нам удобно будет разбить все случаи контакта полупроводника с металлом на две группы: 1) электрическое поле имеет одно направление по обе стороны поверхности полупроводника и 2) электрическое поле имеет разные направления по обе стороны поверхности полупроводника.

Для дальнейшего анализа удобно ввести величину  $V_k^0$ , равную контактной разности потенциалов между данным металлом и полупроводником.

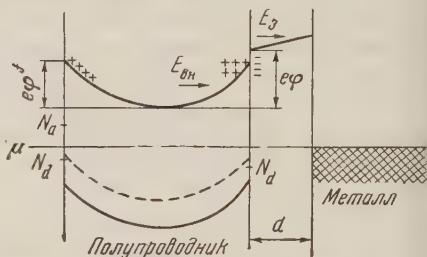


Рис. 2

тождественным данному, но без поверхностных состояний.

$$eV_k^0 = \varphi_m - \varphi_{pp}^0. \quad (1)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $\varphi_m$  — работа выхода металла,  $\varphi_{pp}^0$  — работа выхода полупроводника без поверхностных состояний. Легко видеть, что в случае, изображенном на рис. 2, мы имеем

$$eV_k^0 = edE_3 + e\varphi. \quad (2)$$

В случае, соответствующем рис. 3,

$$|eV_k^0| = |-edE_3 + e\varphi|. \quad (3)$$

Мы будем считать, что зона проводимости полупроводника расположена далеко от уровня Ферми, и тогда для рассматриваемой модели уравнение Пуассона, как известно, имеет вид

$$d^2\varphi/dx^2 = \kappa^2 \sinh \tilde{\varphi}, \quad \tilde{\varphi} = e\varphi/kT, \quad (4)$$

$\kappa$  — обратная дебаевская длина.

На поверхности полупроводника, граничащей с металлом, имеем

$$E_3 - \varepsilon E_{BH} = 4\pi\sigma, \quad (5)$$

где  $\sigma$  — заряд поверхности полупроводника (положительным считается направление из полупроводника в вакуум). Точку в глубине полупроводника, где  $d\varphi/dx = 0$ , выбираем за начало отсчета потенциальной энергии  $\varphi = 0$ .

Из формулы (5) видно, что в случае рис. 2 поверхность заряжена положительно при  $E_3 > \varepsilon E_{BH}$  и отрицательно при  $E_3 < \varepsilon E_{BH}$ . В случае рис. 3 поверхность всегда заряжена отрицательно (либо всегда положительно, если металл имеет отрицательный заряд). Заряд поверхности равен

$$\sigma = (p_d - n_a), \quad (6)$$

где  $p_d$  — число свободных донорных центров на поверхности,  $n_a$  — число занятых акцепторных центров на поверхности. Как известно,

$$p_d = \frac{N_d}{1 + \exp [(\mu - e\varphi - E_d)/kT]}, \quad n_a = \frac{N_a}{1 + \exp [(E_a + e\varphi - \mu)/kT]}. \quad (7)$$

Здесь  $E_a$  и  $E_d$  — энергии акцепторных и донорных уровней, соответственно. За начало отсчета энергии выбрана вершина нормальной зоны в глубине полупроводника (за слоем пространственного заряда). Соответственно  $N_a$  и  $N_d$  — числа акцепторных и донорных уровней на поверхности.

Рассмотрим теперь случай, когда поверхность полупроводника в отсутствие контакта с металлом была не заряжена. В этом случае  $p_d^f = n_a^f$  и  $\varphi^f = 0$  (индекс  $f$  означает, что рассматривается свободная поверхность).

Из (7) имеем на свободной поверхности

$$\frac{N_d}{1 + \exp [(\mu - E_d)/kT]} = \frac{N_a}{1 + \exp [(\mu - E_a)/kT]} = C. \quad (8)$$

Согласно (8)  $C$  есть число ионизованных центров того или иного типа на свободной поверхности полупроводника. После того как полупроводник приведен в контакт с металлом через малый зазор  $d$  (зазор введен для удобства и общности рассмотрения), зонная схема имеет вид, изображенный на рис. 2. В нашем случае  $V_k^0$  совпадает с  $V_k$  — контактной разностью между металлом и полупроводником с поверхностными состояниями (в общем случае  $V_k^0$  и  $V_k$  связаны соотношением  $V_k = V_k^0 - \varphi^f$ ).

Чтобы упростить анализ, будем считать, что как до, так и после контакта расстояние донорных и акцепторных уровней до уровня Ферми много больше величины  $kT$ . Тогда (8) и (7) принимают вид

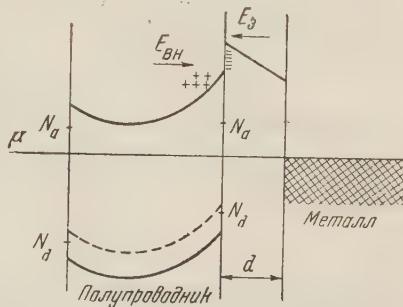


Рис. 3.

$$N_d \exp\left(-\frac{\mu - E_d}{kT}\right) = N_a \exp\left(-\frac{E_a - \mu}{kT}\right) = C, \quad (9)$$

$$p_d = C e^{e\varphi/kT}, \quad n_a = C e^{e\varphi/kT}. \quad (10)$$

Из (5) имеем

$$eE_3 - e\varphi E_{\text{вн}} = 4\pi e^2 (p_d - n_a) = 2\pi e^2 C \sinh \tilde{\varphi}. \quad (11)$$

Поле у внутренней стороны поверхности полупроводника получаем интегрируя уравнение (4) при условии  $\varphi = 0$  при  $d\varphi/dx = 0$ . Тогда

$$\frac{eE}{kT} = \frac{d\tilde{\varphi}}{dx} = 2\kappa \sinh \tilde{\varphi}. \quad (12)$$

Из (11) и (12) имеем

$$eE_3 = 2\kappa kT \sinh \frac{1}{2}\tilde{\varphi} + 2\pi e^2 C \sinh \tilde{\varphi}; \quad (13)$$

из (2) и (14)

$$V_k = 2d \left( \frac{\kappa kT \varepsilon}{e} \sinh \frac{\tilde{\varphi}}{2} + C \pi e \sinh \tilde{\varphi} \right) + \frac{kT}{e} \tilde{\varphi}. \quad (14)$$

Найдем поле в зазоре, считая, что

$$d = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad \kappa = 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad kT = 4,16 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} (300^\circ \text{ К}), \quad \varepsilon = 10. \quad (15)$$

Величины  $V_k$  и  $C$  варьируются. Результаты численного решения (13) и (14) представлены в табл. 1 (точность вычислений 5%;  $E$  в в/см).

Табл. 1 показывает, что поле в зазоре быстро возрастает с  $C$  числом центров, ионизованных до контакта. Если считать, что число поверхностных уровней составляет  $10^{15} - 10^{16}$ , выбранные значения соответствуют ионизации от  $10^{-2} - 10^{-3}$  до  $10^{-5} - 10^{-6}$  от общего числа примесных центров, т. е. вполне реальному случаю.

Таблица 1

$V_k$	$C = 10^{10}$	$C = 10^{12}$	$C = 10^{13}$
0,1	$1,7 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^6$	$1,87 \cdot 10^6$
0,3	$2,7 \cdot 10^6$	$4,7 \cdot 10^6$	$5,75 \cdot 10^6$
0,5	$6,3 \cdot 10^6$	$8,4 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$

$= 10^7$  в/см  $F = 40$  кГ/см<sup>2</sup>. Можно видеть также, что чем больше число ионизованных центров на свободной поверхности полупроводника, тем более интенсивно экранирующее действие поверхности и тем более значительная часть контактной разности падает в зазоре.

В данной работе только намечены основные моменты анализа проблемы, но уже разобранные примеры показывают, что при наличии большого числа поверхностных состояний на границе металл — полупроводник реально возникновение электрических полей, обеспечивающих существенную адгезию. Этот результат, впрочем, представляется довольно очевидным, если вспомнить, что при контакте двух металлов на границе возникают поля порядка  $10^7$  в/см, а поверхностные состояния «металлизуют» поверхность полупроводника в том смысле, что на поверхности имеется резервуар для электрических зарядов.

Поступило  
16 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949; ДАН, 61, 849 (1948); Усп. физ. наук, 36, 387 (1948); Б. В. Дерягин, Res., 8, № 2, 70 (1955).  
<sup>2</sup> Л. П. Морозова, Н. А. Кротова, Колл. журн., 20, 59 (1958); ДАН, 115, 747 (1957). <sup>3</sup> S. M. Skinner, R. L. Savage, J. E. Rutzler, J. Appl. Phys., 24, № 4, 438 (1953); S. M. Skinner, J. Appl. Phys., 26, № 5, 498 (1955). <sup>4</sup> В. Б. Сандомирский, В. П. Смилга, ЖТФ (в печати); Б. В. Дерягин, В. П. Смилга, ДАН, 121, № 5 (1958). <sup>5</sup> В. Браттэн, Дж. Бардин, Поверхностные свойства германия, Проблемы физики полупроводников, ИЛ, 1957; J. Wagnleitner, Phys. Rev., 71, 10, 717 (1947).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Д. ЦВЕТКОВ, Н. Н. БУБНОВ, М. А. МАКУЛЬСКИЙ,

Ю. С. ЛАЗУРКИН и член-корреспондент АН СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ Э. П. Р. НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ,  
ОБЛУЧЕННЫХ ПРИ 77° К

Для выяснения некоторых вопросов, связанных со строением и химическим поведением органических радикалов в твердой фазе и для изучения механизма химических превращений, возникающих в твердых органических телах под действием проникающего излучения, было предпринято исследование, при помощи метода электронного парамагнитного резонанса (э. п. р.), свободных радикалов, образующихся при облучении ряда полимеров и материалов на их основе при 77° К. В литературе имеются указания на проведение опытов такого рода в ряде лабораторий (1, 2), однако сколько-нибудь полных систематических исследований с сопоставлением между собой спектров э. п. р. различных облученных веществ не опубликовано.

Нами были исследованы полиэтилен, поливинилхлорид, тефлон (политетрафторэтилен), полидиметилсилоксан, полизобутилен, полиметилметакрилат, полистирол, полибутилметакрилат, натуральный каучук. После облучения при 77° К в ядерном реакторе (3) (время облучения составляло около 1,5 часа, доза 40 мград\*) цилиндрические образцы ( $d = 5$  мм,  $l = 15$  мм) переносились без размораживания в специальный сосуд Дьюара, помещенный в цилиндрический резонатор (тип Н<sub>011</sub>,  $Q \approx 5000$ ) спектрометра с высокочастотной магнитной модуляцией. Сигнал э. п. р. регистрировался в виде первой производной. Приведенные ниже ширины линий измерялись между экстремальными точками первой производной при помощи ядерного датчика.

Во всех изученных веществах при хранении образцов при 77° К без размораживания наблюдался весьма интенсивный сигнал э. п. р. с *g*-фактором близким к 2,0036. При указанных выше условиях облучения суммарные концентрации радикалов составляли от  $\sim 10^{17}$  см<sup>-3</sup> (для полистирола) до  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (для полиэтилена). При мощности клаистрона 50—100 мвт в большинстве случаев наблюдалось насыщение сигнала э. п. р. При размораживании образца до комнатной температуры во всех случаях наблюдалось изменение сигнала. В некоторых образцах сигнал при размораживании исчезал полностью (полизобутилен, полидиметилсилоксан, натуральный каучук) в случае же полиэтилена, тефлона, поливинилхлорида, полиметилметакрилата и полибутилметакрилата характер сигнала и его сверхтонкая структура резко изменились. При повторном замораживании образцов полиметакрилата и полиэтилена сигнал остается таким же, как и при комнатной температуре, в тефлоне же при повторных замораживаниях и размораживаниях происходят вполне воспроизводимые обратимые изменения спектра (см. ниже).

Сопоставление всех полученных данных показывает, что характер спектров, получаемых при исследовании неразмороженных образцов, может быть вполне удовлетворительно объяснен, если предположить, что преобладающим первичным химическим актом при облучении является разрыв одной из С—Н-связей в основной цепочке или, если таковые отсутствуют (как

\* По полиэтилену.

например, в полисилоксане), разрыв C — H-связи в боковой цепи. Прямых указаний на то, что первичным необратимым химическим следствием облучения является разрыв основной цепи, мы не обнаружили.

С точки зрения сопоставления с результатами, полученными при облучении замороженных неразветвленных предельных углеводородов и циклогексана (4), наибольший интерес представляет исследование облученного полиэтилена. Спектр э. п. р. полиэтилена, снятый при 77°К (рис. 1a), состоит из шести компонент с расщеплением между ними 26±3 эрст. Спектр облученного при 77°К циклогексана также состоит из шести компонент.

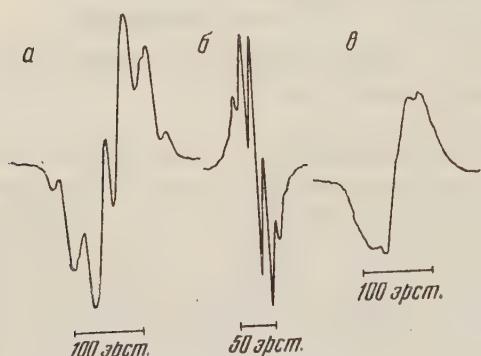


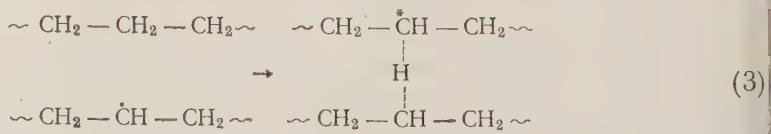
Рис. 1. Спектры э. п. р. облученных полиэтилена (77°К) (a), полиэтилена (300°К) (b) и поливинилхлорида (77°К) (c)

в тех случаях, когда в первичном акте разрывается C — H-связь в метильной группе предельного углеводорода (4).

При размораживании образца полиэтилена, облученного при 77°К, до комнатной температуры, происходит, как уже указывалось выше, резкое изменение спектра (рис. 1б). Он состоит теперь из нечетного числа компонент с примерно вдвое меньшим расщеплением (14±1 эрст). При хранении образца при комнатной температуре интенсивность спектра постепенно уменьшается, и он исчезает практически полностью в течение одного часа. Изменение спектра при размораживании указывает на то, что при повышении температуры свободный радикал (1) претерпевает какие-то существенные превращения. Наиболее простым объяснением этих изменений спектра могло бы быть предположение о протекании при комнатной температуре реакции:



Против такого объяснения, как единственного, можно, однако, привести несколько возражений. В качестве наиболее очевидных можно указать на слишком большое значение энергии разрыва C — C-связей в алкильных радикалах (27 ккал/моль (5)) и непонятное уменьшение величины сверхтонкого расщепления от 26 до 14 эрст. Ввиду этого мы попытались сформулировать еще одно возможное объяснение полученных данных. Согласно этой гипотезе первично образующийся радикал (1) при размораживании взаимодействует с соседней молекулой полиэтилена, образуя водородный мостик между двумя соседними цепочками:

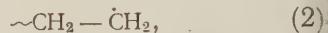


При этом уменьшение величины сверхтонкого расщепления примерно вдвое может быть понято, если принять, что спиновая плотность неспаренного

Спектр цетана, снятый в таких же условиях, также имеет четное число компонент. Четный характер спектра во всех этих случаях можно связать с образованием радикала:



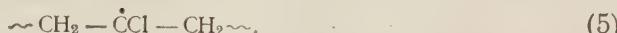
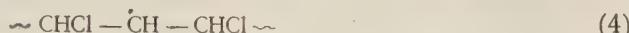
Первичный разрыв C — C-связи или вторичный разрыв цепочки в (1) с образованием  $\sim \text{CH} = \text{CH}_2$  привели бы к появлению радикала:



в спектре которого должно было бы наблюдаться нечетное число компонентов, как это и имеет место

электрона распределена приблизительно равномерно между атомами С, помеченными звездочкой, а у мостикового водорода близка к нулю. При этом в расщеплении будет участвовать четное число протонов и число компонент будет нечетным, что и наблюдается на опыте. Система (3) не является устойчивой, и в течение часа при комнатной температуре происходит прямая «сшивка» двух соседних молекул за счет удаления сравнительно слабо связанного мостикового атома водорода. Предлагаемая гипотеза нуждается, конечно, в прямом экспериментальном подтверждении.

Сопоставим теперь результаты, полученные нами при изучении полиэтилена, с данными по поливинилхлориду. Как видно из спектра (рис. 1 в), в этом случае наблюдаются две линии с примерно одинаковым *g*-фактором, без какой-либо сверхтонкой структуры, с ширинами, равными соответственно  $79 \pm 2$  и  $44 \pm 2$  эрст. Рассмотрим возможные пути образования свободного радикала с сохранением основной цепочки. Два из них соответствуют разрыву связи С — Н:



В обоих этих радикалах свободная валентность находится в непосредственной близости от атомов Cl. При взаимодействии свободного спина с ядрами Н и Cl ( $I = 3/2$ ) может возникнуть очень большое число неразрешенных компонент сверхтонкой структуры, обусловливающих большую ширину наблюдаемых линий э. п. р. Образование устойчивого радикала путем разрыва С — Cl-связи:



является, по-видимому, маловероятным, поскольку атому Cl гораздо труднее отойти на значительное расстояние, чем атому Н. Кроме того, если бы радикал (6), который по своему строению очень близок к радикалу полиэтилена (1), присутствовал в исследуемой системе в заметных концентрациях, то в результирующем спектре должна была бы проявиться соответствующая сверхтонкая структура, которая наложилась бы на линии двух остальных радикалов. В данном случае, однако, наблюдаемый спектр не исключает возможности образования радикалов за счет разрыва С — С-связи в главной цепи.

Весьма интересными представляются результаты, полученные при исследовании тефлона. Прежде всего необходимо отметить, что если при облучении при комнатной температуре тефлон вследствие деструкции<sup>(6)</sup> резко изменяет свои механические свойства уже при дозах, меньших 1 мград, превращаясь в жесткий, крайне хрупкий материал, то при облучении при 77°К и последующем размораживании такого рода изменений не происходит даже при дозах  $\sim 40$  мград. Рассмотрение спектра э. п. р. приводит к следующим выводам. Первоначальный спектр, измеренный при 77°К (рис. 2а), представляет собой наложение несимметричной линии ( $\alpha$ ) шириной около 50 эрст. на другую очень широкую линию. При размораживании до комнатной температуры в вакууме или в атмосфере азота (рис. 2б) линия  $\alpha$  переходит в более узкую асимметричную линию  $\alpha'$ , широкая линия исчезает и кроме того наблюдается сложный спектр, который, как это показано на рисунке, представляет собой наложение двух квинтиплетов с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Появление этого спектра, по-видимому, обусловлено образованием радикала:



При повторном замораживании линия  $\alpha$  восстанавливается (рис. 2 в), а широкая линия не наблюдается. При многократном размораживании и замораживании без доступа кислорода спектры 2 б и 2 в обратимо переходят друг в друга. В присутствии кислорода при комнатной температуре сложный спектр радикала (7) постепенно ослабевает, а интенсивность линии  $\alpha'$  ра-

стет (рис. 2 г), соответственно растет и интенсивность линии  $\alpha$  при замораживании. Наличие асимметричной линии при облучении тефлона наблюдалось и ранее (2), однако, другие особенности спектра, насколько нам известно, не отмечались. Нам представляется, что наблюдаемая картина может быть объяснена следующим образом. При облучении при 77°К в тефлоне образуются радикалы типа (7) и атомы F, обусловливающие появление широкой размытой линии в спектре 2 а. Ввиду наличия в тефлоне небольшого количества кислорода в растворенном виде из радикала (7) образуется некоторое количество радикалов перекисного типа, которые и обусловливают появление линии  $\alpha$ . При размораживании атомы фтора либо рекомбинируют, либо разрывают C—C-связи, приводя к частичной деструкции (7), а спектр радикалов (7) проявляется с большей четкостью. В присутствии кислорода происходит диффузия его к радикалам (7) и превращение их в перекисные, очень устойчивые радикалы. Вследствие этого и происходит рост интенсивности линии  $\alpha$ . Изменение формы линий  $\alpha$  при замораживании может быть объяснено, если предположить, что при 77°К перекисная группа C—O—O заморожена, а при комнатной температуре имеет место свободное вращение относительно C—O-связи. Проведенные в этом предположении расчеты показали, что угол COO в перекисном радикале рассматриваемого типа составляет  $75 \pm 15^\circ$ .

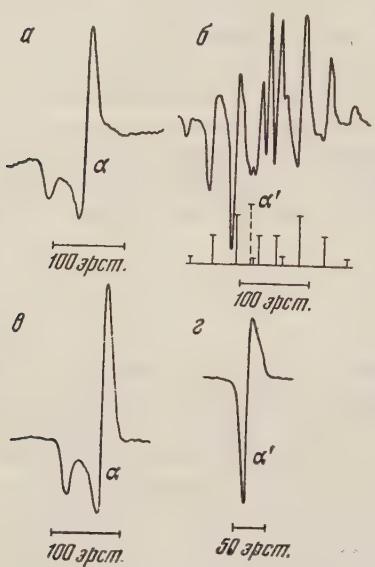


Рис. 2. Спектры э. п. р. облученного тефлона при 77°К. а — до размораживания образца при 77°К, б — образец разморожен в вакууме (300°К), в — образец б заморожен в вакууме (77°К), г — образец разморожен на воздухе (300°К)

В предложенной схеме отсутствует объяснение причин, обусловливающих исчезновение спектра радикала (7) при замораживании. Из обратимости этого явления ясно, однако, что сам радикал при этом не исчезает.

Таким образом, при облучении тефлона при низких температурах можно получить вполне удовлетворительный по своим механическим свойствам материал, содержащий большое ( $\sim 0,1\%$ ) количество свободных радикалов, фтор-алкильных или перекисных.

Очень интересно отметить, кроме того, что линии поглощения типа  $\alpha$  наблюдаются при облучении других органических соединений в присутствии воздуха (7). Линии такого типа наблюдались нами также в мелкодисперсном полиэтилене, облученном в присутствии воздуха. Представляется весьма вероятным, что появление в результате облучения линий такого вида может служить прямым указанием на образование перекисных радикалов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
24 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. E. Schneider, Disc. Farad. Soc., **19**, 158 (1955); J. Uebersfeld, C. R., **239**, 240 (1954). <sup>2</sup> W. B. Ard, H. Shields, W. Gordy, J. Chem. Phys., **23**, 1727 (1955). <sup>3</sup> Сборн. Реакторостроение и теория реакторов, Доклады советской делегации на Женевской конференции, Изд. АН СССР, 1955, стр. 91. <sup>4</sup> Н. Я. Черняк, Н. Н. Бубнов и др., ДАН, **120**, 346 (1958). <sup>5</sup> В. В. Воеводский, Тр. Киевск. совещ. по пробл. механизма органич. реакций, Киев, 1953, стр. 58. <sup>6</sup> J. W. Rupp, Mod. Plast., **31**, 51 (1953). <sup>7</sup> G. McCormick, W. Gordy, Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 200 (1956); H. N. Rexroad, W. Gordy, Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 200 (1956).

ГЕОХИМИЯ

Р. В. ТЕЙС, Т. С. ГРОМОВА и С. Н. КОЧЕТКОВА  
ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 3 VI 1958)

Одним из наиболее существенных применений изотопного анализа к решению геохимических задач является метод изотопной палеотермометрии (1-3). Он основан на зависимости распределения тяжелого изотопа кислорода между кислородом воды и минерала от температуры, т. е. на наличии изотопного обмена между этими двумя компонентами. Мировой океан представляет собой большой резервуар кислорода, почти не меняющий своего изотопного состава в течение геологического времени. Поэтому во многих случаях можно принимать изотопный состав океанической воды постоянным и равным некоторому среднему значению. Однако это условие постоянства водного фона не всегда и не везде выполняется. Вследствие этого возможности изотопной палеотермометрии ограничиваются недостатком сведений о характере и причинах колебаний изотопного состава океанических вод. В настоящее время разрабатывается только карбонатная палеотермометрия, так как карбонаты достаточно быстро обменивают в растворе свой кислород с водой. Если бы удалось обнаружить какой-либо механизм реакции, который способствовал бы обмену кислорода еще одного минерала с кислородом воды, то мы получили бы два уравнения с двумя неизвестными: температурой осаждения и изотопным составом кислорода водной фазы. Решение этих уравнений относительно того и другого неизвестного дали бы возможность избежать необходимости знания изотопного состава кислорода воды. С этой целью нами ведется измерение скорости обмена кислорода различных соединений с кислородом воды. Было установлено (4), что кислород сульфата очень медленно обменивается с кислородом воды — для установления равновесия требуются сотни лет. Поэтому сульфаты не могут служить вторым минералом-термометром.

Некоторые авторы считают возможным разработать фосфатную температурную шкалу (2, 5). Вместе с тем в 1953 г. Бродским и Сулима (6) было доказано отсутствие обмена у одно-, дву- и трехзамещенных фосфатов при 100° в течение 145 час. Нами исследовался обмен некоторых фосфатов в растворе в течение более длительных периодов времени при различных температурах (100° и выше).

Для определения скорости обмена фосфатов в водных растворах был приготовлен тяжелый фосфат калия. Бродский и Сулима нашли, что фосфорная кислота обменивает свой кислород с кислородом воды и что полу-период этого обмена равен 70 час. Для приготовления тяжелых фосфатов в наших опытах фосфорная кислота обменивалась с водой, обогащенной изотопом  $O^{18}$  в течение 230 час. при температуре 100°. Таким образом, можно было считать, что значительная часть кислорода фосфорной кислоты обогащена тяжелым изотопом. Тяжелые однозамещенный и двузамещенный фосфаты приготавлялись точной нейтрализацией этой кислоты раствором щелочного калия\*, дальнейшим выпариванием раствора и высушиванием полученных солей.

\* Количество раствора KOH для получения однозамещенного фосфата определялось титрованием отдельной пробы кислоты с метилоранжем в качестве индикатора, а для двузамещенного — с тимолфталеином.

Концентрация  $O^{18}$  определялась расчетом и проверялась тем же методом, который был применен для анализа сульфатов (4, 7), т. е. восстановлением углем при температуре  $900^\circ$  и превращением  $CO_2$  и  $CO$  в воду с нормализованным водородом на никелевом катализаторе. Изотопный анализ производился, как и в других случаях, в масс-спектрометре по методу Трофимова (8). Таким образом, было найдено содержание  $O^{18}$  в  $K_2HPO_4$ , равное 0,30%, т. е. в  $1\frac{1}{2}$  раза большее, чем в речной воде. Бродский и Сулима не обнаружили обмена у фосфатов при  $100^\circ$  в течение 6 суток. Поэтому мы повысили температуру опыта. Тяжелый фосфат обменивался с обычной водой при температурах  $100$ ,  $125$  и  $139^\circ$  в течение нескольких суток. При этом для двузамещенного фосфата калия ни в одном случае не был найден обмен (см. табл. 1).

Таблица 1  
Обмен  $K_2HPO_4$  (утяжеленного) с водой (в растворе)

Условия опыта	Темп., $^\circ C$	Время обмена, час.	$K$ , час $^{-1}$ *	$t_{0,5}$ , час.
Без добавки	125	48	Нет обмена	
»	125	33	»	
+0,02N HCl	125	93	»	
+0,16N HCl	125	93	»	
Без добавки	138	72	»	
»	138	76,5	»	
»	139	456	0,00020}	4070
»	139	720	0,00014}	

\* Константа рассчитана по формуле для реакций первого порядка:  $-\ln(1-z) = kt$  (9).

Исходя из этого, можно утверждать, что фосфаты обменивают свой кислород с водой еще медленнее, чем сульфаты. Слабое подкисление при  $125^\circ$  также не привело к увеличению обмена.

Получить измеримые цифры обмена удалось только при очень длительном (от 3 недель до месяца) обмене при температуре  $139^\circ$  ( $\pm 1^\circ$ ). Вычисленный из среднего значения константы полупериод обмена при этой температуре составляет 4070 час., т. е. около полугода.

Гетерогенный обмен с углекислотой исследовался на природном материале. Были взяты два апатита: из слюдянского месторождения (у озера Байкал) и из Хибин. Обмен с углекислотой исследовался потому, что природная углекислота, всегда находящаяся в равновесии с водой, может приближать изотопный состав природных фосфатов к значению, равновесному с водой. Средний диаметр зерна обменивающегося апатита равняется 0,0045 мм. Зерна приблизительно одного размера получались при помои отмучивания. Величина их рассчитывалась по времени падения согласно формуле Стокса и проверялась весами Фигуровского, причем оба метода определения размера давали близкое совпадение. Обмен производился при температурах  $700$ ,  $900$  и  $1100^\circ$ . Константы скорости и полупериоды обмена приведены в табл. 2, в которой каждое значение константы представляет собой среднее из трех определений. На рис. 1 приведены изотермы этих измерений, а на рис. 2 — изостера. Экстраполируя данные в области обычных температур ( $20^\circ$ ), получаем для полупериода обмена  $1,3 \cdot 10^7$  час.

Сравнивая полупериоды обмена фосфатов с водой и углекислотой, надо заметить, что обмен с углекислотой идет еще медленнее, чем обмен в растворе.

Изотопный состав природных фосфатов никогда не исследовался. Мы попытались выделить кислород фосфатов, пользуясь описанным выше методом. Для анализа были взяты природные апатиты и фосфориты. Кисло-

Таблица 2

Темп., $^\circ C$	Апатит (месторож- дение)	$K$ , час $^{-1}$	$t_{0,5}$ , час.
1100	Слюдянка	0,48	1,4
1100	Хибины	0,47	
900	Слюдянка	0,33	
900	»	0,35	2,2
900	»	0,28	
900	Хибины	0,30	
700	Слюдянка	0,0785	8,7

род тех и других оказался легче кислорода речной воды. Хотя количество воды, образующейся из кислорода фосфата каждый раз соответствовало рассчитанному для взятой навески фосфата, мы предположили, что очень небольшие количества воды, наиболее обогащенной изотопом  $O^{18}$ , могли задержаться в смеси. Исходя из этого, мы подняли температуру опыта до

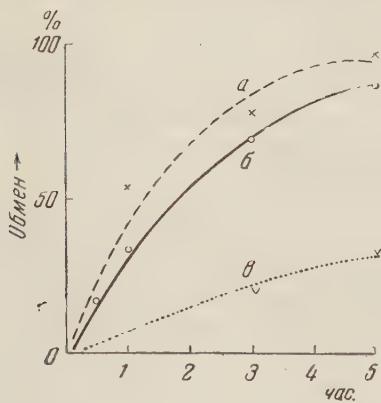


Рис. 1. Изотермы обмена природных апатитов с углекислотой.  
а — 1100°, б — 900°, в — 700°

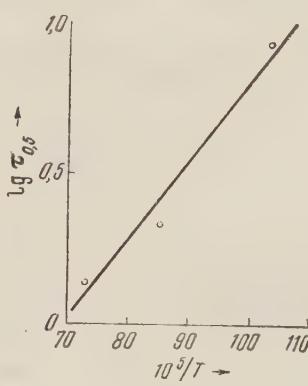


Рис. 2. Изостера обмена природных апатитов с углекислотой

1050°, при этом пришлось менять материал трубки и лодочки — наиболее устойчивой оказалась трубка из нержавеющей стали и лодочка из того же материала. Разница результатов при 900 и 1050° оказалась в пределах ошибки опыта и колебалась в ту и другую сторону (см. табл. 3). Из табл. 3 видно, что в исследованных минералах кислород апатитов содержит меньше  $O^{18}$ , чем речная вода.

С большим основанием можно было ожидать связи изотопного состава кислорода фосфоритов с кислородом воды, так как их происхождение связано с биохимическими процессами и с процессами выветривания. В частности, можно предполагать участие воды в образовании конкреций подольского фосфорита. Однако и в этих случаях содержание  $O^{18}$  оказалось уменьшенным даже по сравнению с речной водой. Наибольшее содержание  $O^{18}$  имеет зуб ската; изотопный состав его кислорода почти не отличается от кислорода речной воды. Но и в этом случае концентрация тяжелого изотопа меньше равновесного значения, тем более, что изотопный состав этого фосфата должен быть связан с морской водой.

Из приведенных данных видно, что имеется разница между связью с изотопным составом кислорода воды, сульфатов и фосфатов. Природные сульфаты (гипсы), относящиеся к соединениям, медленно обменивающим свой кислород с водой, в большинстве случаев имеют состав, приближающийся к равновесию с кислородом морской воды (4), кислород же природных фосфатов значительно отличается от него. В части образцов это зависит от другого, не связанного с водой происхождения. В тех же случаях, где можно предполагать связь с водой, это по-видимому, зависит во-первых от того, что фосфаты еще труднее чем сульфаты обменивают свой кислород

Таблица 3

Минерал	$\Delta O^{18}$	Средн.
Апатит (хибинский—фторапатит)	— 4,4; — 3,9	— 4,15
Апатит (слюдянский—фторапатит)	— 25,8; — 25,3	— 25,5
Фосфорит (подольский)	— 6,4; — 5,9	— 6,2
Фосфорит (московский)	7,9	7,9
Зуб ската	0	

с водой; во-вторых, возможно, от меньшей растворимости кальциевых солей фосфатов по сравнению с сульфатами.

По сообщению Крэга (5) в настоящее время Тэджем разрабатывается фосфатная термометрическая шкала. Из приведенных выше данных видно, что мы не нашли механизма, способствующего установлению равновесия между кислородом воды и фосфата, и не обнаружили такого равновесия между природными фосфатами и водой.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
28 V 1958

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. C. Urgey, J. Chem. Soc., 1947, 562; Сборн. Химия изотопов, 1, 1948, стр. 86.  
<sup>2</sup> H. C. Urgey, H. A. Lowenstein, S. Epstein, C. R. McKee, Bull. Geol. Soc. Am., 62, 399 (1951); Сборн. Изотопы в геологии, ИЛ, 1955. <sup>3</sup> Р. В. Тейс, Усп. хим., 24, 163 (1955). <sup>4</sup> Р. В. Тейс, Геохимия, № 3, 28 (1956). <sup>5</sup> Н. Стэйн, Geochim. et Cosmochim. Acta, 12, 133 (1957). <sup>6</sup> А. И. Бродский, Л. В. Сулиман, ДАН, 92, 589 (1953). <sup>7</sup> А. Н. Атен, G. Hevesy, Nature, 142, 952 (1938). <sup>8</sup> А. В. Трофимов, Журн. анал. хим., 8, 351 (1953). <sup>9</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, гл. 7, 1957.

А. А. КРАСНОВСКИЙ и А. В. УМРИХИНА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА  
И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ДОНОРОВ  
ЭЛЕКТРОНА ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ  
ПОРФИРИНОВ И ХЛОРОФИЛЛА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 VI 1958)

Фотохимическое восстановление хлорофилла в наиболее отчетливой форме наблюдается в случае применения аскорбиновой кислоты в качестве донора электрона ( $E'_0 = +0,05$  в), тогда как выделение кислорода воды, происходящее при фотосинтезе, соответствует величине  $E'_0 = +0,8$  в. Поэтому следует выяснить пределы окислительно-восстановительного потенциала систем-доноров электрона, способных к фотохимическому взаимодействию с хлорофиллом и его аналогами.

При исследовании фотосенсибилизированной полимеризации метилметакрилата<sup>(1)</sup> мы обнаружили, что система хлорофилл — соединения двухвалентного железа при освещении красным светом инициирует полимеризацию. Это указывает на возможность элементарного фотовосстановления — переноса электрона от  $\text{Fe}^{2+}$  к возбужденной молекуле хлорофилла с образованием ион-радикала (восстановленной формы хлорофилла), согласно схеме:  $\text{X} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \dot{\text{X}}^- + \text{Fe}^{3+}$  (где  $\text{X}$  — молекула хлорофилла). Величина  $E'_0$  для  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  составляет  $+0,78$  в, т. е. близка к величине  $E'_0$  системы  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

В работах нашей лаборатории было показано, что окисленный и восстановленный цитохром с ( $E'_0 = +0,26$  в) способен к сенсибилизированным хлорофиллом окислительно-восстановительным превращениям<sup>(2)</sup>.

Ранее было показано, что порфирины способны к обратимому фотовосстановлению<sup>(3)</sup>, однако следовало проверить способность этих пигментов восстанавливаться аскорбиновой кислотой в водных средах. Опыты показали, что при фотовосстановлении гематопорфирина аскорбиновой кислотой в водных растворах серной кислоты образуется восстановленная форма с максимумом поглощения при  $500$  м $\mu$ ; исходный порфирин в этой среде в области  $450$ — $600$  м $\mu$  имеет два максимума поглощения — при  $590$  и  $545$  м $\mu$  (рис. 1а). Обратная реакция в присутствии воздуха и в темноте идет медленно.

В случае протопорфирина также наблюдается обратимое образование восстановленной формы с максимумом поглощения при  $500$  м $\mu$ , но реакция идет значительно медленнее, чем с гематопорфирином (рис. 1б).

Фотопотенциометрические исследования системы гематопорфирин (протопорфирин) — аскорбиновая кислота в водной кислой среде показали, что при освещении наблюдаются быстрые обратимые изменения потенциала платинового электрода в отрицательную сторону на  $100$ — $150$  мв, что свидетельствует об образовании активных фотопродуктов, отдающих электрон платиновому электроду (рис. 2а). Эти опыты аналогичны изменению фотопотенциала в системе хлорофилл — аскорбиновая кислота в пиридине<sup>(4)</sup>.

Однако ни с одним из исследованных соединений железа (оксалат железа;  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и др.) не удалось наблюдать спектральных изменений гематопорфирина и протопорфирина после периода освещения, возможно, из-за быстро идущей обратной реакции. В при-

существии соответствующих солей трехвалентного железа происходило медленное необратимое фотоокисление порфирина. Электрометрические опыты с порфиринаами в присутствии соединений  $Fe^{2+}$  не показали изменения потенциала электрода при освещении. Лишь с оксалатом железа

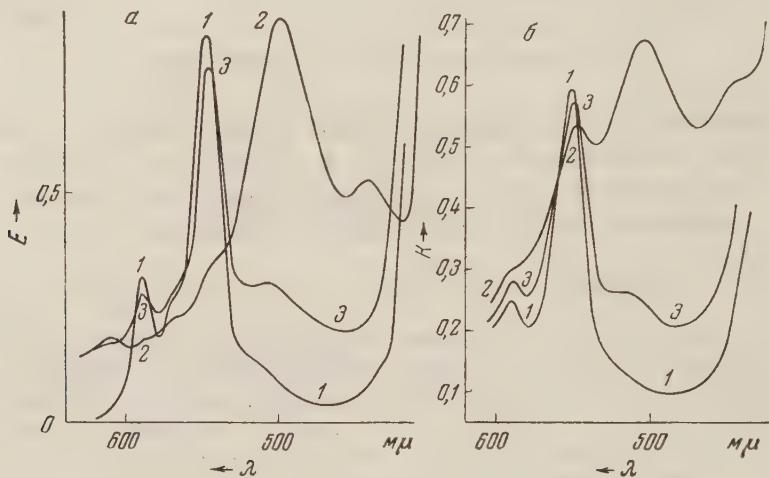


Рис. 1. Фотовосстановление порфирина аскорбиновой кислотой (3 мг) в водном растворе 2N серной кислоты (4 мл) в вакууме при 20°. *а* — гематопорфирин, *б* — протопорфирина; 1 — исходный спектр раствора порфирина, 2 — после 10 мин. освещения через светофильтр С3С-8 кинолампой 500 вт, 3 — после обратной реакции в темноте в присутствии воздуха

( $E'_0 = +0,02$  в) наблюдаются быстрые обратимые изменения потенциала платинового электрода в положительную сторону на 20—25 мв. Вероятно в данном случае электродноактивными являются образующиеся в результате реакции ионы  $Fe^{3+}$ , воспринимающие электрон от платиновой

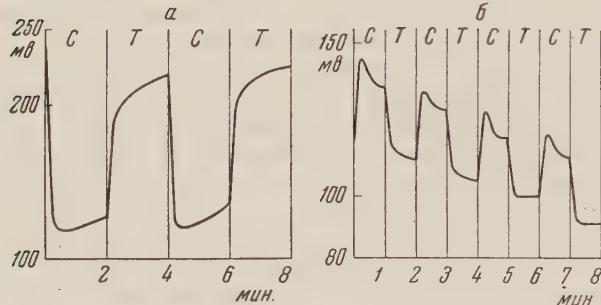


Рис. 2. Изменение фотопотенциала платинового электрода в растворе гематопорфирина в 0,01 N  $H_2SO_4$  (4 мл). *а* — с аскорбиновой кислотой (2 мг), *б* — с оксалатом железа (2 мг). Освещение кинолампой 500 вт через светофильтр С3С-8; *С* — свет, *Т* — темнота

Другим экспериментальным подходом к обнаружению фотохимического взаимодействия пигмента с донором электрона является фотосенсибилизированное пигментом восстановление различных акцепторов электрона. В этих опытах были исследованы тройные системы: пигмент — донор электрона — акцептор электрона. В качестве донора электрона были использованы аскорбиновая кислота и вышеупомянутые соединения  $Fe^{2+}$ , а в качестве акцептора — необратимо восстанавливющийся азокраситель, метиловый красный (6).

Как показали измерения, при освещении системы порфирина — аскорбиновая кислота (или соединения  $Fe^{2+}$ ) — метиловый красный происходит быстрое восстановление этого красителя (рис. 3). После окончания сенсибилизированного восстановления метилового красного спектральных изменений порфиринов с солями железа не происходит (рис. 4). С протопорфирином картина аналогична. В случае аскорбиновой кислоты после окончания сенсибилизированного восстановления метилового красного при дальнейшем освещении наблюдается восстановление гематопорфирина с образованием его восстановленной формы (рис. 4). В присутствии солей  $Fe^{3+}$  наблюдается крайне медленное падение оптической плотности в максимуме метилового красного. В данном случае донором электронов, вероятно, являются ионы  $Fe^{2+}$ , образующиеся в результате фотоокисления порфиринов ионами  $Fe^{3+}$ . В системе гематопорфирина — метиловый красный (в 1 N  $H_2SO_4$ ) не наблюдается восстановления метилового красного, либо восстановление его незначительно (в 0,01 N  $H_2SO_4$ ).

Для того чтобы проверить возможность использования  $Fe^{2+}$  в реакциях этого типа, идущих с участием хлорофилла, мы исследовали водные коллоидные растворы хлорофилла и гомогенаты листьев сахарной свеклы.

Оказалось, что как коллоидные растворы, так и гомогенаты обладали фотосенсибилизирующим действием: при освещении через красный светофильтр KC-11 наблюдается восстановление метилового красного в присутствии оксалата железа. Контрольные опыты без оксалата железа с щавелевой кислотой дали отрицательные результаты. Эти опыты соответствуют работам нашей лаборатории, в которых было показано фотосенсибилизирующее действие аналогичных систем в реакциях переноса водорода (7). Полученные результаты указывают на возможность фотохимического взаимодействия порфиринов с  $Fe^{2+}$ , которое можно проследить методом сенсибилизированного восстановления метилового красного. Нам не удалось обнаружить устойчивых фотопродуктов взаимодействия гематопорфирина (протопорфирина) с соединениями железа. Электрометрические измерения дают положительные результаты только в случае применения оксалата железа в качестве донора электрона, имеющего величину  $E'_0$ , близкую к аскорбиновой кислоте (+0,02 в).

О механизме реакции. При исследовании фотовосстановления порфиринов в водных средах аскорбиновой кислотой обнаружено, что в результате реакции наблюдается обратимое образование продукта фотовосстановления порфиринов с максимумом при 500 м $\mu$ . Электрометрические измерения дают картину, сходную с изменениями фотопотенциала растворов хлорофилла и других пигментов в пиридине с аскорбиновой кислотой. Все эти факты дают возможность предположить, что механизм фотовосстановления порфиринов аскорбиновой кислотой и элементарный механизм реакции сенсибилизированного переноса электрона в водной кислой среде сходны с фотовосстановлением хлорофилла и его аналогов в пиридине.

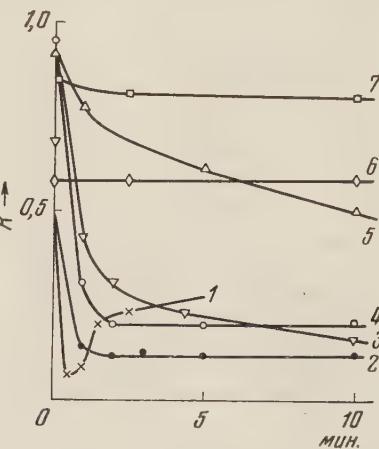


Рис. 3. Скорость сенсибилизированного восстановления метилового красного в водных растворах гематопорфирина в присутствии аскорбиновой кислоты или солей двухвалентного железа (изменения оптической плотности в максимуме поглощения метилового красного при 520 м $\mu$ ). 3 мг донора электрона в 4 мл 0,5 N  $H_2SO_4$ . Освещение через светофильтр ОС-13 кинолампой 500 вт. 1 — аскорбиновая кислота, 2 — сернокислое железо, 3 — оксалат железа, 4 — железоаммиачные квасцы, 5 —  $K_4Fe(CN)_6$ , 6 — без донора электрона, 7 — щавелевая кислота

дине, изученном в работах лаборатории <sup>(8)</sup>. Отличие заключается в том, что порфирины в кислых средах, вероятно, существуют в виде положительно заряженных ионов и восприятие электрона системой сопряженных связей молекулы пигмента ведет к образованию положительно заряженных ион-радикалов. Возможно, что при реакции сенсибилизированного восстановления метилового красного соединениями железа сохраняется тот же элементарный механизм, что и при сенсибилизированных хлорофиллом реакциях. Однако, как мы уже указывали, не удается обнаружить обратимых спектральных изменений порфиринов при взаимодействии с соединениями железа, что может быть связано с быстрым обращением фотопроцесса.

В реакциях этого типа можно ожидать образования промежуточных комплексов ионов железа с молекулой пигмента, в которых в результате действия света может идти перенос электрона от иона железа к системе сопряженных связей порфиринового ядра, и обратный процесс может идти в комплексе до его распада с образованием фотопродуктов. Требует исследования возможность сходства элементарных процессов в реакциях этого типа и в фотопротекциях железосодержащих производных хлорофилла, изученных в работах Б. Я. Даина с сотр. <sup>(9)</sup>.

Итак, в результате проведенного исследования обнаружена способность порфиринов к обратимому фотовосстановлению в водных кислых растворах и их участие в фотосенсибилизированных реакциях переноса электрона от иона железа и аскорбиновой кислоты к азотному красителю метиловому красному; показано участие хлорофилла в реакциях этого типа.

Рис. 4. Изменение спектров поглощения растворов гематопорфирина и метилового красного в процессе фотопрекции в присутствии восстановителей. 3 мг аскорбиновой кислоты или 3 мг сернокислого железа. 4 мл 0,5 N  $H_2SO_4$ . Освещение через светофильтр ОС-13 кинолампой 500 вт. 1 — исходный спектр раствора гематопорфирина и метилового красного, 2 — спектр раствора после 15 сек. освещения с аскорбиновой кислотой или 5 мин. освещения с сернокислым железом (соответствует спектру гематопорфирина из-за полного восстановления метилового красного), 3 — спектр раствора после 5 мин. освещения с аскорбиновой кислотой (соответствует спектру восстановленной формы гематопорфирина), 4 — дифференциальный спектр (соответствует спектру метилового красного (1—2))

В заключение приносим благодарность акад. А. Н. Теренину за внимание к работе.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
3 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. А. Красновский, А. В. Умрихина, ДАН, **104**, 440 (1955); Биофизика, **3**, № 5 (1958). <sup>2</sup> А. А. Красновский, ДАН, **103**, 283 (1955); А. А. Красновский, К. К. Войновская, Биофизика, **1**, 120 (1956). <sup>3</sup> А. А. Красновский, К. К. Войновская, ДАН, **96**, 1209 (1954); А. А. Красновский, Е. В. Пакшина, ДАН, **120**, № 3 (1958). <sup>4</sup> А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, **73**, 1239 (1950); В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **92**, 381 (1953). <sup>5</sup> Е. Rabenowitch, J. Chem. Phys., **8**, 551 (1940). <sup>6</sup> J. Bohr, Helv. Chim. Acta, **12**, 121 (1929); J. C. Ghosh, S. B. Sen-Gupta, J. Ind. Chem. Soc., **11**, 65 (1934); R. Livingstone, R. Pargis, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1510 (1948). <sup>7</sup> Л. М. Воробьева, А. А. Красновский, Биохимия, **23**, № 4 (1958). <sup>8</sup> А. А. Красновский, Сборн. Вопросы химии, кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 92. А. А. Красновский, ЖФХ, **30**, 968 (1956); В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, **98**, 1017 (1954). <sup>9</sup> Б. Я. Даин, М. С. Ашкнази, Тез. докл. 2-й Всесоюзн. конфер. по фотосинтезу, М., 1957, стр. 8.

БИОХИМИЯ

В. Л. КРЕТОВИЧ, А. А. БУНДЕЛЬ, М. Р. ФРАШЕРИ и Н. В. БОРОВИКОВА  
ОБ УЧАСТИИ ГИДРОКСИЛАМИНА В СИНТЕЗЕ АМИНОКИСЛОТ  
В РАСТЕНИЯХ

(Представлено академиком А. И. Опарным 1 VII 1958)

Впервые А. Н. Бах (1) и В. Мейер и Э. Шульце (2) выдвинули представление о том, что в процессе усвоения нитратов растениями образуется гидроксиламин, который, реагируя затем с карбонильными соединениями, дает оксимы. Согласно этой гипотезе, оксимы, восстанавливаясь, превращаются в соответствующие аминокислоты. Таким образом, наряду с аммиаком, как исходным неорганическим азотистым соединением, используемым для синтеза аминокислот, в теоретических построениях, касающихся восстановления нитратов и синтеза аминокислот в растениях, важное место занял также гидроксиламин.

Выяснению вопроса о роли гидроксиламина в азотистом обмене был посвящен ряд работ, проведенных с микроорганизмами (3-5). Была установлена важная роль оксимов в синтезе аминокислот у шелкопряда (6). А. Виртанен с сотр. показал, что «связанный» гидроксиламин, найденный в некоторых растениях и в культурах *Torulopsis utilis*, присутствует там в виде оксимов ряда кетокислот (7).

Однако до сего времени не было экспериментально показано, что гидроксиламин действительно может участвовать в синтезе аминокислот в растительном организме.

Более того, установлено, что гидроксиламин, являясь сильным клеточным ядом, тормозит ряд процессов, в частности реакцию ферментативного переаминирования. В связи с этим гидроксиламин применяют как реагент для конкурентного торможения реакции переаминирования (8).

Совершенно очевидно, однако, что вопрос о возможности участия гидроксиламина в азотистом обмене должен рассматриваться прежде всего с учетом применяемых концентраций. По-видимому, при некоторых концентрациях гидроксиламин может быть действительно клеточным ядом; при малых же концентрациях, весьма возможно, он способен усваиваться растением.

Задачей данной работы было исследование участия гидроксиламина в синтезе аминокислот в кашицах и вытяжках из растительных тканей. Поскольку можно было ожидать различий в превращениях гидроксиламина в разных растениях, для опытов были взяты листья 10-12-дневных проростков пшеницы и 20-24-дневных проростков тыквы, как растений, ярко различающихся характером обмена веществ. Проростки выращивались в естественных условиях освещения, причем корни были погружены затемненный сосуд с водой. Листочки растирали на холода (4-5°) с фосфатным буфером (pH 7,73) в соотношении 1 : 1. В опытах с тыквой брали по 0,8 мл полученной кашицы; в случае пшеницы использовали по 0,8 мл вытяжки, полученной путем отжимания жидкости от волокнистых твердых частиц. В пробирки прибавляли по 0,2 мл нейтрализованного бикарбонатом натрия раствора, содержащего 2,78 мг (40 мкмоль) солянокислого гидроксиламина и 0,3 мл бидистиллированной воды (общий объем смеси 1,3 мл). Концентрация гидроксиламина в реакционной смеси составляла, таким

образом, около 0,03 М. В контрольные пробы вместо раствора гидроксиламина добавляли по 0,2 мл бидистиллированной воды. Пробирки с содержимым помещали в водяной ультратермостат на 2 часа при 37°. Нулевые контрольные пробы фиксировались без настаивания, другие контрольные пробы выдерживались в бане столько же времени, как и опытные.

Величины pH реакционной смеси колебались в пределах 6,9—7,3. Затем пробы инактивировали прибавлением по 9,5 мл абсолютированного (99%) этилового спирта, оставляли на 1 час при комнатной температуре, отделяли осадок центрифугированием, отбирали по 8,5 мл центрифугата в стаканчики (объем 20 мл) и помещали их на ночь в вакуумэксикатор с твердым NaOH. Высущенные пробы растворяли в 1 мл бидистиллята; нерастворимый остаток отделяли центрифугированием. Определение аминокислот производили методом одномерной нисходящей количественной хроматографии на забуференной (фосфатный буфер pH 12) бумаге «Ленинградская медленная» забуференным же (тот же буфер) фенолом по Мак-Фаррену (9), как это описано В. Л. Кретовичем и Ж. В. Успенской (10). Обработка хроматограмм производилась по Мортрейль и Кувин (11), а также по Хейльманн, Баролье и Ватцке (12). Хроматограммы оставляли после этого на ночь в стеклянной закрытой черной бумагой камере, снабженной сосудом с серной кислотой (уд. в. 1,84) для предупреждения развития фона. Результаты выражали в миллиграммах на грамм сухого вещества листьев.

В табл. 1 представлены результаты опытов по выяснению влияния гидроксиламина на синтез серина и глютаминовой кислоты в проростках тыквы.

Таблица 1

Синтез серина и глютаминовой кислоты в кашице из листочков тыквы и пшеницы в присутствии гидроксиламина (мг/г)

№ опыта	Число хроматограмм	Контроль		Опыт	Прирост по отношению к контролю с настаиванием	
		без настаивания	с настаиванием		мг/г	%
Тыква						
Синтез серина	1	3	4,6	3,6	6,2	2,6
	2	1	4,9	4,3	7,0	2,7
	3	3	2,2	1,1	2,6	1,5
	4	5	4,0	3,0	4,4	1,4
	5	4	3,1	1,7	3,9	2,2
	6	2	4,5	3,4	6,2	2,8
Синтез глютаминовой кислоты	1	3	2,4	2,4	3,6	1,2
	2	5	4,0	4,3	4,6	1,3
	3	4	2,2	2,4	3,6	1,2
	4	2	5,0	4,3	5,3	1,0
Пшеница						
Синтез серина	1	1	2,26	2,52	3,16	0,64
	2	2	1,12	1,20	1,69	0,49
	3	2	4,21	4,52	6,69	2,17
	4	6	2,36	2,25	3,50	1,25
Синтез глютаминовой кислоты	1	1	2,18	1,81	2,96	1,15
	2	2	1,97	1,47	2,22	0,75
	3	2	2,37	1,76	3,88	2,12
	4	6	1,84	1,63	2,54	0,91

Из данных, приведенных в табл. 1, очевидно, что в кашице из листочков тыквы в присутствии гидроксиламина происходит интенсивный синтез серина и отчетливый синтез глютаминовой кислоты. Результаты, полученные с кашицами из проростков пшеницы, также ясно свидетельствуют о том, что в присутствии гидроксиламина в кашицах имеет место синтез глютаминовой кислоты и серина.

Вместе с тем необходимо отметить, что если в среднем в опытах с тыквой прирост содержания глютаминовой кислоты составлял 36%, и серина 79%, то в опытах с проростками пшеницы прирост глютаминовой кислоты составлял 74%, а серина 43%. Эти данные указывают на заметные различия в характере влияния гидроксиламина на синтез аминокислот у пшеницы и тыквы. Объясняется ли это различиями в содержании в этих растениях соответствующих кетокислот ( $\alpha$ -кетоглютаровой и оксипировиноградной) или же различной активностью соответствующих ферментных систем — пока сказать трудно.

Во всяком случае, полученные нами данные ясно свидетельствуют о том, что в присутствии гидроксиламина в гомогенатах из листочков тыквы и в вытяжке из листочков пшеницы происходит синтез серина и глютаминовой кислоты. В настоящее время пока еще затруднительно решить вопрос о механизме синтеза этих аминокислот в присутствии гидроксиламина. Однако, по-видимому, вероятным предшественником серина в данном случае может быть оксипировиноградная кислота, а в случае глютаминовой кислоты —  $\alpha$ -кетоглютаровая кислота. Возможно, что гидроксиламин образует с этими кислотами оксимы, которые затем восстанавливаются до аминокислот. Однако не исключено, что гидроксиламин восстанавливается гидроксиламинредуктазой (13) до амиака, который затем включается в реакцию восстановительного аминирования кетокислот (14).

Целью наших дальнейших исследований является изучение механизма синтеза серина и глютаминовой кислоты в присутствии гидроксиламина, а также его возможной роли в синтезе других аминокислот в растительном организме.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
30 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Бах, Сборн. избр. тр., Л., 1937, стр. 523. <sup>2</sup> V. M e y e r, E. S c h u l z e, Ber. 17, (1), 1554 (1884). <sup>3</sup> K. M a i g e r, Biochem. Zs., 189, 216 (1927). <sup>4</sup> G. E n d r e s, Lieb. Ann., 518, 109 (1935); G. E n d r e s, L. K a u f m a n n, Lieb. Ann., 530, 184 (1937); 535, 1 (1938). <sup>5</sup> G. N. C o h e n, G. C o h e n-B a z i g e, C. R., 227, 873 (1948). <sup>6</sup> K. J a m a f u d j i, Nature, 167, 770 (1951); K. J a m a f u d j i, T. K a w a k a m i, K. S h i n o h a r a, Enzymologia, 15, 199 (1952); K. J a m a f u d j i, F. Y o s h i h a r a, Enzymologia, 14, 153 (1953). <sup>7</sup> A. V i r t a n e n, T. C s á k y, Nature, 161, 814 (1948); A. V i r t a n e n, N. S a r i s, Acta Chem. Scand., 9, 337 (1955). <sup>8</sup> A. B r a u n i s t e i n, P. A z a r x, Z. M o g i l e v s k a y a, Укр. биохим. журн., 27, 259 (1955). <sup>9</sup> E. M a c F a g g e n, Anal. Chem., 23, 168 (1951). <sup>10</sup> B. L. K r e t o v i c h, Ж. В. У с п е н с к а я, Биохимия, 23, 248 (1958). <sup>11</sup> M. M o g t r e u i l, J. K h o u v i n e, Bull. Soc. Chim. Biol., 36, 425 (1954). <sup>12</sup> J. H e i l i n a p p, J. B a r o l l i e r, E. W a t z k e, Hoppe-Seyler's Zs. Physiol. Chem., 309, 219 (1957). <sup>13</sup> M. Z u c k e r, A. N a s o n, J. Biol. Chem., 213, 463 (1955); D. S. F r e a g, R. C. B i g g e l l, Anal. Chem., 27, 1664 (1955). <sup>14</sup> B. L. K r e t o v i c h, A. A. B u n d e l', ДАН, 59, 1595 (1948); 74, 107 (1950); B. K r e t o v i c h, A. B u n d e l', B. G u n a r, Укр. биохим. журн., 27, 342 (1955); B. L. K r e t o v i c h, B. I. Я k o v l e v a, ДАН, 116, 455 (1957).

БИОХИМИЯ

М. К. МИХАЙЛОВ

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ КЕМПФЕРОЛА В ТАБАКЕ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 5 VI 1958)

В работе <sup>(1)</sup> мы сообщали о наличии в табаке, кроме рутина и изокверцитрина, еще трех других флавоновых производных. Мы показали, что они являются гликозидами, и притом не кверцетиновыми, а гликозидами флавоновых агликонов. Последние, однако, не были идентифицированы.

Поэтому в настоящем исследовании мы задались целью идентифицировать методом хроматографии на бумаге некоторые из агликонов этих трех флавоноидных гликозидов в табаке, что могло бы создать возможность для идентификации в дальнейшем самих гликозидов.

Для исследования использовались пробы табака сезонной ферментации ивайловградского происхождения, II класса, урожая 1952 г.

Экстракт флавоноидов приготавляли путем трехкратного извлечения 50 г табака 95%-ным алкоголем кипячением в течение  $1\frac{1}{2}$  часа на водяной бане с обратным холодильником. После этого для получения агликонов экстракт (около 1,2 л) концентрировали под вакуумом до объема около 200 мл, прибавляли по частям при постоянном перемешивании 25%-ную серную кислоту до доведения ее концентрации до 7% и подкисленный таким образом экстракт нагревали в течение 1 часа на водяной бане с обратным холодильником. После охлаждения к полученному гидролизату прибавляли по каплям при постоянном перемешивании насыщенный водный раствор основного ацетата свинца, избегая при этом избытка осадителя. Получившийся осадок желтого цвета на следующий день фильтровали, промывали небольшим количеством спирта, после чего осадок суспензировали в алкогольной смеси (этанол — метанол 1 : 1). К суспензии прибавляли по каплям при постоянном перемешивании 20%-ную серную кислоту до полного разрушения свинцовых солей агликонов, что устанавливалось по исчезновению желтого осадка. Полученный сульфат свинца фильтровали и промывали несколько раз алкогольной смесью. Из фильтрата спирта отгоняли под вакуумом, остаток переносили в делительную воронку и экстрагировали четырехкратно смесью эфира и этилацетата (3 : 1). Собранные эфирно-этилацетатные вытяжки концентрировали до объема около 10 мл, прибавляли столько же алкогольной смеси и полученный таким образом раствор, содержащий продукты гидролиза флавоновых гликозидов и другие полифенольные соединения табака, применяли для хроматографирования.

Хроматографирование проводили обычным способом на бумаге Ватман № 1 <sup>(1, 2)</sup>. В качестве первого растворителя использовали воду, а для второго — растворитель Форесталя <sup>(3)</sup>: уксусная кислота — конц. HCl — вода (30 : 3 : 10). Для растворителя использовали ванночки, предложенные Колоушеком <sup>(4)</sup>.

Как мы уже показали <sup>(1, 2)</sup>, вода как растворитель дает при хроматографировании полифенолов табака хорошие результаты. Она полезна и при хроматографировании продуктов гидролиза полифенольных гликозидов.

табака, так как в этом случае флавоновые агликоны не передвигаются от старта. Растворитель Форесталя очень удобен для хроматографического расселения агликонов флавонового строения. При этом получаются совпадающие с литературными данными значения  $R_f$ .

Агликоны флавонового строения на хроматограммах, высушенных при невысокой температуре, обнаруживали по флуоресценции в у.-ф. свете до и после их обработки: 1) аммиачными парами и 2) 1%-ным спиртовым раствором  $\text{AlCl}_3$  (1, 2).

Двухмерная хроматограмма представлена на рис. 1.

Пятна 1 и 2 флуоресцировали после воздействия аммиаком слабо желто-зеленоватым цветом, а при воздействии раствором  $\text{AlCl}_3$  — интенсивно желто-зеленоватым цветом. Пятна 3 и 4 флуоресцировали более темным желтым светом. При этом последние два пятна, особенно 3, не были хорошо локализованы, а были очень удлинены. Пятна 5—9 имели синюю флуоресценцию, а после последовательной обработки хроматограммы реагентами 1) и 2) — желтоватую. Следовательно, они обусловлены не флавоноидами, а относятся к группе производных коричной кислоты (1, 2).

В растворителе Форесталя  $R_f$  пятна 1 было 0,41, а пятно 20,58 (при стандарте — цианидине с  $R_f$  0,50), т. е. по величине  $R_f$  эти пятна соответствовали кверцетину и кемпферолу (3).

Для большей уверенности были использованы также «свидетели» кверцетин и кемпферол, которые показали те же значения  $R_f$ ; прибавление же каждого из «свидетелей» к исследуемой пробе давало заметное увеличение площади и интенсивности флуоресценции соответствующих пятен.

Кром етого мы определили абсорбционную кривую в у.-ф. свете кемпферола (пятно 2), элюированного из многих хроматограмм (рис. 2), которая совпадает с кривой для спиртового раствора заведомого кемпферола (1). Максимумы кривой при 265 м $\mu$  и 380 м $\mu$  совпадают с литературными данными (5).

На основании результатов наших опытов можно считать установленным наличие в листьях ферментированного табака кроме кверцетина также и кемпферола (3, 5, 7, 4'-тетраоксифлавона), как агликона некоторых гликозидов. В литературе данных о наличии кемпферола в листьях табака как в свободном состоянии, так и в виде гликозидов до сих пор не приводилось. В цветках *N. silvestris* кемпферол был найден Вада (6).

Пятна 3 и 4 не удалось идентифицировать.

Представляло интерес выяснить также, содержится ли кемпферол в свежих табачных листьях.

Для этой цели мы использовали пробы V и VI яруса свежих табачных листьев сорта «Устинский 541» урожая 1956 г. и III яруса табака того же сорта урожая 1957 г. с Опытной станции в с. Козарско. Сразу же после уборки свежих листьев (уборка производилась 1 и 20 сентября 1956 г. для V и VI яруса и 3 июля 1957 г. для III яруса) и их низанья брали отдельные пробы — по 50 г каждая — три пробы из V, 2 из VI и 1 из III ярусов, которые сразу же фиксировали кипящим спиртом в течение 15 мин.

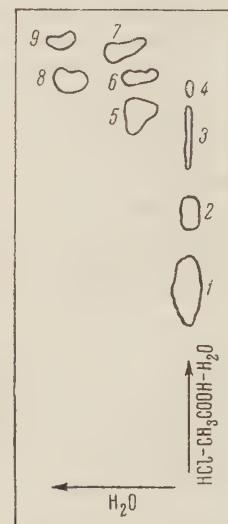


Рис. 1

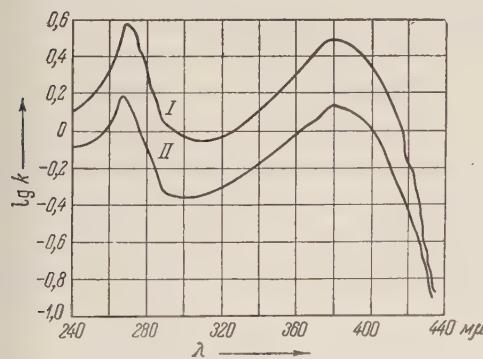


Рис. 2. Кривые поглощения для заведомого кемпферола (I) и для элюированного кемпферола (II)

Флавоновые вещества из фиксированной табачной пробы получали следующим образом: использованный для фиксирования спирт декантировали, а листовую массу после измельчения с кварцевым песком экстрагировали еще два раза спиртом при кипячении на водяной бане с обратным ходильником. Собранные экстракты концентрировались под вакуумом до густой массы, которую экстрагировали спиртом при слабом подогревании. Конечный объем экстракта — около 20 мл подвергали гидролизу и обрабатывали по описанному выше способу для получения флавоновых агликонов.

При хроматографировании (первый растворитель вода, второй *n*-бутил — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 2,2) (1, 2)) негидролизованного экстракта флавоноидов из неферментированных листьев табака установили, что кроме рутина и изокварцитрина в них содержатся еще два флавоноида, которые по своему расположению на хроматограммах совпадают с флавоноидными пятнами 5 и 4 на рис. 1 нашей работы (4).

При хроматографировании гидролизованного экстракта мы установили, что полученная хроматограмма идентична той, которая изображена на рис. 1, за исключением только пятна 3.

В гидролизованном экстракте из неферментированных листьев табака по описанному выше способу идентифицировали кверцетин и кемпферол.

Таким образом мы установили, что как в ферментированном, так и в свежем табаке содержится кемпферол, притом в связанным состоянии в виде гликозида.

Кроме того мы установили, что из числа неидентифицированных флавоноидов, обнаруженных в ферментированном табаке, в свежем табаке содержится только два.

Выражаю благодарность Н. Г. Иванову за помощь в приготовлении экстрактов из свежих табачных листьев.

Высший институт пищевой и вкусовой промышленности  
г. Пловдив, Болгария

Поступило  
3 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. К. Михайлов, ДАН, **108**, 511 (1956); Изв. Хим. инст. Болгарск. Акад. наук, **4**, 395 (1956). <sup>2</sup> М. К. Михайлов, ДАН, **121**, 511 (1958). <sup>3</sup> E. C. Bate-Smith, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., **27**, 165 (1956). <sup>4</sup> J. Kolousek, J. Hartman, Chem. listy, **50**, 676 (1956). <sup>5</sup> H. Rupé, M. Schaefer, G. Klein, Handb. d. Pflanzenanalyse, **3**, 1932, S. 924. <sup>6</sup> E. Wada, Chem. Abstr., **48**, 9482 (1954).

БИОХИМИЯ

И. Н. ПЕТРЕНКО и А. А. КАРАСИКОВА

**АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ БЕЛКОВ В ПРОЦЕССЕ СОЗРЕВАНИЯ  
ПОЛОВЫХ ПРОДУКТОВ У САЛАКИ РИЖСКОГО ЗАЛИВА**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 23 VI 1958)

Вопросы физиологии и особенно биохимии рыб в преднерестовый период их жизни и во время нереста освещены крайне недостаточно.

В связи с этим мы поставили себе задачей хотя бы частично восполнить этот пробел, выяснив изменение аминокислотного состава мышц и половых продуктов весенне-нерестующей салаки Рижского залива.

Нами было установлено непостоянство аминокислотного состава\* у салаки в ходе овогенеза и сперматогенеза.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что содержание аргинина в белках мышц самок II—III стадии зрелости \*\* было почти неизменным (9,95—9,30%). С IV стадии зрелости обнаружено резкое падение аргинина (с 9,30 до 5,18%).

При созревании половых продуктов не все аминокислоты участвуют в одинаковой степени. Так, в белках мышц самок салаки содержание гистидина до V стадии зрелости немного возрастало (с 1,21 до 1,65%). На V стадии зрелости наблюдается падение содержания гистидина до 0,90%.

Ароматические аминокислоты в период нереста рыб также претерпевают некоторые изменения (табл. 1).

В ходе овогенеза в белках мышц самок наблюдается снижение содержания триптофана с 2,73 до 1,02%; тирозина с 3,65 до 2,66%. По мере созревания гонад у самок относительное содержание метионина в мышцах уменьшалось с 3,69 до 1,68%.

У отнерестившихся самок (VI стадии зрелости) количество метионина, аргинина и гистидина незначительно увеличилось. Установлено, что по мере созревания гонад происходит постепенное накопление аминокислот.

Так, у самцов II стадии зрелости обнаружено всего несколько незаменимых аминокислот: лизин, гистидин, аргинин, метионин и триптофан,— а в гонадах самок, кроме перечисленных аминокислот (незаменимых), найден еще и треонин.

В гонадах самок и самцов III стадии зрелости найдена группа лейцинов. В гонадах самок и самцов IV—V стадии зрелости наблюдается комплекс почти всех аминокислот. Однако в белках гонад самцов в ходе сперматогенеза обнаружено снижение тирозина с 6,21 до 0,74%. Процесс накопления гистидина в белках гонад самцов шел более интенсивно, чем у самок (табл. 1). В белках гонад самок салаки процесс накопления гистидина очень слабый. Практически содержание последнего оставалось постоянным (табл. 1).

\* Определение аминокислот проводилось методом распределительной хроматографии на бумаге<sup>(3)</sup>, а также химическим путем по Мак-Карти и Сулливану, Сакагучи — Веберу, Кесслеру и Ханке, Гопкинсу — Винклеру, Фолину — Маренци<sup>(1)</sup> с изменениями, предложенными Е. М. Маликовой<sup>(4)</sup>.

\*\* Половозрелость салаки определялась по 6-балльной шкале.

Таблица 1

Количественные изменения аминокислот у салаки (на сырой протеин в процентах)

Аминокислота	Стадии зрелости									
	II	III	IV	V	VI		II	III	IV	V
	мышцы						гонады			
Самки										
Аргинин	9,95	9,30	5,18	4,52	4,68	7,70	7,71	8,78	10,41	
Гистидин	1,21	1,41	1,65	0,90	1,23	1,30	1,35	1,38	1,48	
Метионин	3,69	3,56	2,56	1,68	1,73	3,12	2,89	2,37	2,12	
Триптофан	2,73	1,77	1,33	1,17	1,02	2,20	1,98	1,61	1,58	
Тирозин	3,65	3,80	3,81	2,87	2,66	4,87	4,29	3,73	3,37	
Самцы										
Аргинин	3,71	6,96	7,52	—	—	8,74	9,21	10,43	—	
Гистидин	0,63	1,32	1,65	—	—	1,07	1,41	1,79	—	
Метионин	2,37	2,33	2,31	—	—	2,41	2,50	2,68	—	
Триптофан	1,57	1,26	1,14	1,10	0,95	5,60	2,68	1,49	1,41	
Тирозин	4,23	3,86	3,46	3,04	2,87	6,21	4,18	2,68	0,74	

Аналогичная картина наблюдалась в белках гонад осетра <sup>(2)</sup>, где содержание гистидина оставалось неизменным, как у морских, так и у нерестующих особей.

В белках гонад самок по мере их созревания идет постепенное увеличение аргинина (с 7,70 до 10,41%); то же явление отмечено и для самцов. Содержание аргинина в период созревания их половых продуктов увеличилось с 8,74 до 10,43%. Однако в мышцах самцов и самок в период созревания половых продуктов изменение аргинина носило диаметрально противоположный характер. Если в мышцах самки салаки содержание указанной аминокислоты по мере созревания гонад падало, то в мышцах самцов оно возрастило (табл. 1).

На основе проведенного исследования можно прийти к выводу, что в процессе овогенеза и сперматогенеза аминокислоты белков мышц претерпевают сложные изменения и идут в основном на построение половых продуктов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт морского рыбного хозяйства  
и океанографии

Поступило  
20 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Р. Блок, Д. Боллинг, Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов, ИЛ (1949). <sup>2</sup> А. М. Буданова, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2 (1941). <sup>3</sup> П. В. Кугенов, М. Н. Медведева, Молочн. промышл., № 8 (1957). <sup>4</sup> Е. М. Маликова, Тр. Латвийск. отд. ВНИРО, в. 1 (1953).

БИОХИМИЯ

А. С. ЦЫПЕРОВИЧ

**ИНАКТИВАЦИЯ ХИМОТРИПСИНОГЕНА АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ**

(Представлено академиком А. В. Палладиным 19 VI 1958)

Исследуя реакцию дезаминирования химотрипсиногена под влиянием  $\text{NaNO}_2$  в кислой среде, мы обнаружили, что азотистая кислота обладает исключительно сильным действием на этот белок. Даже в самых небольших количествах она лишает профермент его потенциальной активности и переходит в нерастворимое состояние.

Опыты были проведены в условиях, которые, как это сейчас принимается (1-5) и др., оптимальны для дезаминирования белков азотистой кислотой и неблагоприятны для других реакций, в частности диазотирования. Химотрипсиноген (ХТГ) получали по методу Кунитца (6). Его перекристаллизовывали 5 раз, освобождали от ионов солей диялизом против 0,001 M соляной кислоты и высушивали лиофилизацией. Сухой ХТГ растворяли в ацетатном буфере с  $\text{pH}$  4,0 и прибавляли раствор нитрита натрия столько, чтобы получить конечную концентрацию  $\text{NaNO}_2$  от 0,1 до 0,0005 M и конечную концентрацию буфера 0,5 M. Реакцию проводили при температурах 20, 25 или 37°. Параллельно опыту всегда исследовали контроль, в котором вместо раствора  $\text{NaNO}_2$  был прибавлен соответствующий объем воды.

В смеси, содержащей  $\text{NaNO}_2$ , как показали уже первые опыты, быстро возникает помутнение и затем, постепенно, выпадает осадок нерастворимого белка, причем происходит снижение потенциальной активности ХТГ. Исследовались растворимость образующегося осадка в различных условиях, кинетика перехода белка в нерастворимое состояние и кинетика изменений потенциальной активности в системе. Количество нерастворимого ХТГ определяли осаждая его в условиях, выработанных для денатурированного химотрипсиногена (7), выделяя центрифугированием и регистрируя затем в прозрачной жидкости белок, оставшийся в растворе. Это производилось путем определения оптической плотности раствора при  $\lambda = 280 \text{ м} \mu$ . Об изменениях специфической активности судили превращая ХТГ, остающийся в системе растворимым, в  $\delta$ -химотрипсин действием кристаллического трипсина. Вырабатывая условия активирования, мы исходили из прописи, предложенной Эйзенбергом и Швертом (7), однако несколько модифицировали ее, изменив объемы реагирующих веществ. Активность образующегося  $\delta$ -химотрипсина определяли по методу Кунитца (8).

В табл. 1 приведены результаты опытов, которые показывают, что даже при содержании нитрита в 0,005—0,008 M реакция протекает интенсивно, и за 3—4 суток (температура 25°) более половины белка коагулирует.

Осадок ХТГ, образовавшийся в опытной смеси ( $\text{pH}$  4,0), оказался нерастворимым при нейтральной реакции (фосфатный буфер или прибавление  $\text{NaOH}$ ). Он почти не растворялся при  $\text{pH}$  1,1 (в  $\text{HCl}$ ), а также при  $\text{pH}$  9,5 и около 12 ( $\text{NaOH}$ ), он сполна переходил в раствор при добавлении больших количеств мочевины (800 мг/мл). Осадок мог быть расщеплен (и растворен) трипсином при  $\text{pH}$  7,8 и температуре 25°. Та часть ХТГ, которая оставалась в каждый момент процесса растворимой, легко подвергалась денатурации при нагревании, действии  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  или действии дополнительных порций нитрита, в чем можно было убедиться по появлению способности осаждаться указанной выше смесью. Белок, сохранивший растворимость, совершенно

не окрашивался в желтый цвет (диазотирование) в процессе обработки азотистой кислотой, в то время как осадок всегда становился желтым в то или иной степени.

В следующей серии опытов мы контролировали течение наблюдаемой реакции по двум показателям, которые являются (см. в <sup>(9)</sup>) наиболее важными для характеристики денатурационных процессов; были количественно сопоставлены ход убыли специфической (потенциальной) активности ХТГ и его переход в нерастворимое состояние. Опыты показали (рис. 1), что процесс инактивации и образование нерастворимой формы происходят в точном соответствии один с другим.

Таблица 1  
Влияние на химотрипсиноген небольших количеств азотистой кислоты

Концентрация $\text{NaNO}_2$ , мол	pH	Время действия азотистой кислоты, час.	Количество нерастворимого белка в системе, %
0,05	4,0	72	72,8
0,03	4,0	72	68,8
0,01	4,0	72	54,4
0,005	3,95	72	49,1
0 (контроль)	4,0	96	Следы

В наших первых опытах количества  $\text{NaNO}_2$  были еще значительно уменьшены.

Мы нашли, что при обработке ХТГ малыми количествами азотистой кислоты процесс всегда останавливается на различных уровнях в зависимости от взятого количества  $\text{NaNO}_2$ : часть белка всегда остается нативной (растворимой), а часть выпадает в осадок. Реакция, очевидно, останавливалась потому, что в системе не оставалось азотистой кислоты. Зная количество превращенного белка в момент завершения реакции и количество взятой в опыте азотистой кислоты, можно составить представление о том, сколько частиц реагента взаимодействовало с одной молекулой белка и обусловливало ее переход в нерастворимое состояние.

В опыте, в котором на 1 молекулу белка была взята 1 молекула  $\text{HNO}_2$  (концентрация белка и  $\text{NaNO}_2$  составляли 0,0005 M), мы тщательно проследили весь ход процесса, установив момент окончания реакции с  $\text{HNO}_2$ . В смеси определяли количество белка, оставшегося растворимым, и потенциальную активность системы. В контрольном опыте (без  $\text{NaNO}_2$ ) изменений обнаружено практически не было. Результаты представлены на рис. 2, из которого видно, что реакция закончена и превращено 40% белка.

В этом опыте на молекулу ХТГ, претерпевшего глубокое превращение, приходилось 2,5 молекул исходной азотистой кислоты. Однако совершило невероятно, чтобы вся взятая кислота эффективно прореагировала бы как фактор, вызывающий превращение белка. Часть ее должна была прореагировать с белком, уже претерпевшим превращение, часть — вступить в иные реакции, действуя на группы, менее существенные для состояния белка; наконец, могло иметь место частичное улетучивание азотистой кислоты. Учитывая все это, можно заключить, что в основе описанного выше превращения ХТГ лежит реакция молекулы белка с менее чем двумя, вероятно — всего одной молекулой  $\text{HNO}_2$ ; следовательно, для потери потенциальной активности и перехода белка в нерастворимую форму, по-видимому, достаточно химически модифицировать всего лишь одну функциональную группу молекулы ХТГ.

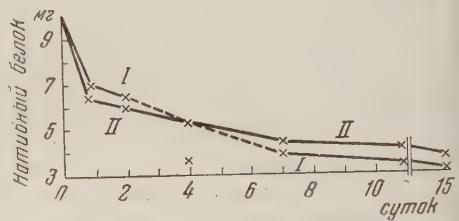


Рис. 1. Снижение потенциальной активности химотрипсиногена и переход его в нерастворимую форму при действии азотистой кислоты. I — изменения потенциальной активности (в миллиграммах нативного белка), II — количество нативного белка в смеси

Обнаруженное явление по своей природе, по-видимому, представляет обобщенное денатурационное превращение химотрипсина. Об этом говорят глубокое изменение растворимости белка, потеря им специфической активности, количественное соответствие снижения активности и перехода белка в нерастворимую форму, окрашивание последней за счет диазотирования (нативный ХТГ в этих условиях не окрашивается).

Нельзя, однако, считать исключенным и иное объяснение действия  $\text{HNO}_2$  — соединение («сшивание») нативных молекул ХТГ за счет отдельных модифицированных функциональных групп, входящих в состав потенциального «реактивного центра» профермента. Такая реакция могла бы сделать белок нерастворимым и инактивным, несмотря на сохранение нативной макроструктуры. Первое объяснение, все же, представляется мне более правдоподобным.

Азотистая кислота представляет собой очень сильный и специфический денатурирующий агент. Напомним, что один из наиболее мощных денатурирующих факторов — детергенты (например  $\text{Na}-\text{додецилсульфат}$ ) могут проявлять свое действие при концентрациях примерно до  $0,008 \text{ M}$ . Азотистая кислота, как мы видели, может влиять в  $10-15$  раз сильнее.

Весьма существенным является то, что полная инактивация ХТГ и глубокое изменение его растворимости могут быть вызваны при воздействии, по-видимому, всего одной молекулы  $\text{HNO}_2$  на молекулу белка. Реакций подобного рода в белковой химии известно очень немного. Уместно вспомнить о действии на некоторые белки диизопропилфторфосфата, который также способен полностью инактивировать фермент, будучи прибавлен в эквимолекулярном количестве. Известно также, что разрыв одной или нескольких дисульфидных групп может лабилизировать молекулу белка и привести к денатурации (10, 11).

Условия действия азотистой кислоты в наших опытах были характерны для реакции дезаминирования. Это заставляет предполагать, что функциональная группа, модифицируемая в молекуле ХТГ, является одной из аминных групп и что она заменяется на гидроксил. Следует, однако, учить возможность реакции  $\text{HNO}_2$  с другими группами белка.

Полученные данные показывают наличие в составе молекулы белка особых функциональных групп, «легко уязвимых», исключительно чувствительных для определенных воздействий и имеющих, вероятно, особое значение для стабильности и иных свойств. Модифицируемая группа, видимо, входит в определенную связь, существующую для резистентности макромолекулярной структуры в целом. Сведений о таких группах или связях очень мало и они представляют, несомненно, большой интерес.

Институт биохимии  
Академии наук УССР

Поступило  
14 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Р. Херриот, Химия белка, в. 2, ИЛ, 1952, стр. 363. 2 Н. С. Олкотт, Н. Граенкель-Соплат, Chem. Rev., 41, 151 (1947). 3 Ф. Путнам, в кн. Белки, ИЛ, 1956, стр. 269. 4 Р. Н. Маугет, М. Хайдельбергер, J. Am. Chem. Soc., 73, 2070 (1951). 5 Л. Сперо, Е. И. Шантц, J. Am. Chem. Soc., 79, 1625 (1951). 6 М. Кипитц, J. Gen. Physiol., 33, 349 (1950). 7 М. Эйзенберг, Г. Шварт, J. Gen. Physiol., 34, 583 (1951). 8 М. Кипитц, J. Gen. Physiol., 30, 306 (1947). 9 А. С. Цынерович, а) Исследование денатурации и стабилизации глобулярных белков, Докторская диссертация, АН УССР, Киев, 1953; б) Усп. хим., 25, № 9, 1173 (1956). 10 Н. Граенкель-Соплат, А. Мухаммад, Е. Д. Дисау, Д. К. Мешам, J. Am. Chem. Soc., 73, 625 (1951). 11 В. А. Белицер, К. И. Коткова, О. В. Лопачевская, Г. Н. Цикаловская, ДАН, 116, 451 (1957).

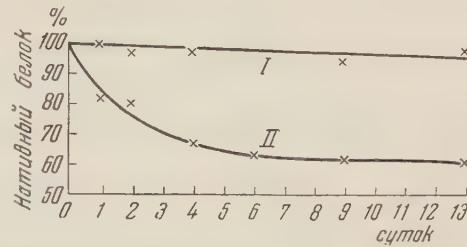


Рис. 2. Степень превращения химотрипсина под влиянием азотистой кислоты, взятой из расчета 1 молекула на 1 молекулу белка.  
I — контроль (без  $\text{NaNO}_2$ ), II — опыт

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. С. ШЕВЛЯКОВ, В. С. ЭТЛИС, К. С. МИНСКЕР, Л. М. ДЕГТЯРЕВА,  
Г. Т. ФЕДОСЕЕВА и М. М. КУЧЕРЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 27 VI 1958)

В литературе описаны принципы получения и некоторые свойства изотактического полистирола, строение его цепей, а также широко обсуждался механизм стереоспецифической полимеризации<sup>(1-3)</sup>. Однако описания метода получения и параметров процесса в литературе нет. Целью настоящей работы было выяснение условий стереоспецифической полимеризации стирола, пригодных для технологического оформления.

Полимеризация стирола проводилась на катализитической системе триэтилалюминий — треххлористый титан в среде насыщенных углеводородов при 30—120° в атмосфере азота в стеклянных лабораторных реакторах, а затем в четырехлитровых металлических автоклавах и, наконец, на камеральной установке с 40-литровым реактором.

Была отмечена зависимость скорости полимеризации и выхода изотактической фракции полимера от концентрации  $Al(C_2H_5)_3$  в растворителе — бензин марки «калоша» (см. табл. 1).

В дальнейшем для снятия основных параметров процесса полимеризации стирола проводилась при концентрации триэтилалюминия 10%. В связи с особым механизмом стереоспецифической полимеризации большое влияние на выход и свойства полимера оказывает молярное соотношение  $K = Al(C_2H_5)_3 : TiCl_3$ .

Зависимости выхода изотактической фракции (ПИ фракция), процентного содержания аморфной фракции в полимере (Г фракция), характеристической вязкости (в циклогексаноне при 20°) и плотности ( $\rho$ ) от величины  $K$  представлены на рис.

Выход изотактической и аморфной фракций в полимере в зависимости от изменения температуры реакции представлены на рис. 2. Увеличение общего выхода полистирола происходит только за счет увеличения выхода

Таблица 1

Содержание $Al(C_2H_5)_3$ , %	Выход изотактического полистирола, г на 1 г $TiCl_3$	Примечания
2,17	Следы	$\frac{C_6H_6}{TiCl_3} = 15$
5,50	3,12	
7,00	5,11	$\frac{Al(C_2H_5)_3}{TiCl_3} = 1$
8,65	6,40	$T = 120^\circ$ , 3 час.
10,00	7,47	

изотактической фракции полимера от концентрации  $Al(C_2H_5)_3$  в растворителе — бензин марки «калоша» (см. табл. 1).

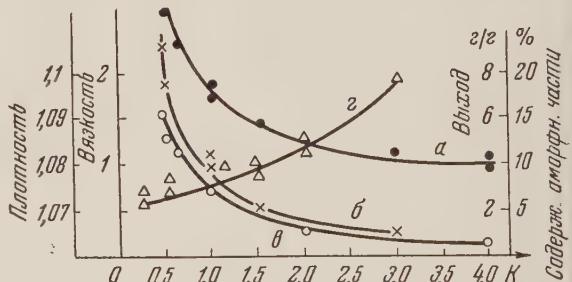


Рис. 1. Зависимость вязкости (a), содержания аморфной части (б), выхода (в) и плотности (г) от  $K$

аморфной фракции. Выход изотактической фракции на единицу  $TiCl_3$  практически не изменился.

При увеличении  $C_8H_8 : TiCl_3$  от 10 до 15 содержание аморфной фракции в полимере увеличивалось в 1,5–2,0 раза. Результаты типичных опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Весовое отношение $C_8H_8 : TiCl_3$	Загружено стирола, кг	Общий вы- ход поли- мера, кг	Фракционный состав, %			Выход аморфной фракц. $\frac{C_8H_8}{TiCl_3}$	Выход изо- тактическ. фракции $\frac{C_8H_8}{TiCl_3}$	Примечания
			I фр.	II фр.	III фр.			
21,3	10,0	6,8	39,0	1,0	60,0	5,7	8,75	Концентрация $Al(C_2H_5)_3 = 7\%$ . $K = 1$ ; $T = 90^\circ$
10,5	8,7	6,6	9,5	1,1	89,4	0,76	7,15	
10,6	9,0	6,5	10,5	2,2	87,3	0,67	6,70	
10,0	8,4	6,2	4,7	4,0	91,3	0,67	6,80	Концентрация $Al(C_2H_5)_3 = 5\%$

Постоянство выхода изотактического продукта следует объяснить постоянством величины активной поверхности катализатора, на которой происходит образование изотактического полимера. Образование же аморфного

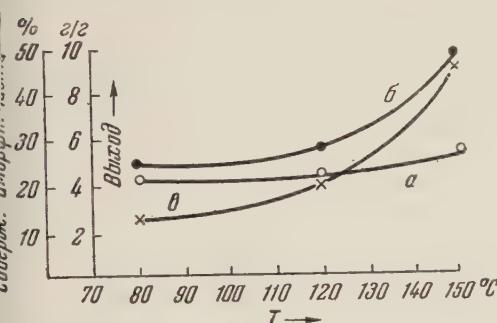


Рис. 2. Зависимость выхода изотактической (a) и аморфной (б) фракций и содержания аморфной части в полимере (в) от температуры.  
 $K = 0,5$ ,  $C_8H_8/TiCl_3 = 10$

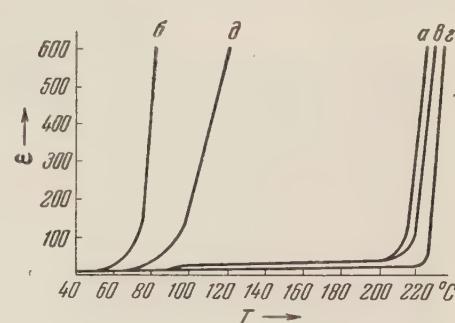


Рис. 3. Изменение деформации линейных полимеров под действием постоянной нагрузки в зависимости от температуры. a — исходный полистирол, б — I фракция, в — II+III фракция, г — III фракции, д — производственный образец

продукта, по-видимому, не связано с поверхностными эффектами и происходит в гомогенном растворе по ионному механизму.

Полистирол при полимеризации на описанной системе может быть получен, в зависимости от условий процесса и метода полимеризации, как полностью кристаллический (98,5–100%), так и с содержанием значительного количества аморфной фракции. На рис. 3 представлены типичные снятые на весах Каргина термомеханические кривые производственного образца и полимера, полученного на каталитической системе  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_3$ , а также отдельных фракций его. Примечательна очень высокая температура размягчения кристаллических образцов ( $220$ – $230^\circ$ ). На рис. 4 приведены рентгенограммы полистирола изотактического и аморфизованного плавлением под вакуумом с последующим быстрым охлаждением образцов. Получаемый на каталитической системе триалкилалюминий—треххлористый титан полистирол имеет типичную для кристаллических полимеров рентгенограмму.

Некоторые физико-механические и электрические свойства описанного полистирола приведены в табл. 3.

Таблица 3

	Изотактический полистирол	Аморфный полистирол
Удельная ударная вязкость, кг·см/см <sup>2</sup>	95	20
Твердость по Бринелю	30	19
Удельное поверхностное сопротивление, ом	$> 2 \cdot 10^{14}$	$10^{15} \div 10^{17}$
Удельное объемное сопротивление, ом/см	$1,8 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{15} \div 5 \cdot 10^{17}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>6</sup> гц	0,00018	$0,0002 \div 0,001$
Диэлектрическая проницаемость	2,8	—
Среднее пробивное напряжение, кв/мм	27,5	—

В заключение приносим искреннюю благодарность акад. В. А. Каргину за ценные советы и помошь при выполнении работы.

Поступило  
26 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. L. K. Williams, J. Vandenberghe, K. R. Dunham, W. J. Dulmage, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1716 (1957). <sup>2</sup> G. Natta, J. Polym. Sci., **16**, 143 (1955).  
<sup>3</sup> G. Natta, Modern Plastics, **34**, № 4, 169 (1956).

ГЕОЛОГИЯ

Г. Н. БРОВКОВ

**О ЗОНАЛЬНОСТИ И СТАДИЙНОСТИ ПРОЦЕССОВ  
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОДАХ  
НИЖНЕГО ААЛЕНА ЮГО-ВОСТОЧНОГО ДАГЕСТАНА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 VI 1958)

В сложении мощной терригенной толщи нижнего аалена юго-восточного Дагестана принимают участие генетически разнообразные отложения, от аллювиальных до типичных морских, в том числе флишевых. Они закономерно сменяют друг друга при следовании с северо-востока (сс. Хурсантиль, Джули, Хоредж, Фирег) на юг и юго-запад (Присамурский район), причем в северной и северо-восточной частях рассматриваемой территории развит угленосный комплекс (мощность около 2300 м).

Минералого-петрографические исследования угленосных и непосредственно парагенетически с ними связанных типичных морских отложений показали господство полимиктовых пород и значительную устойчивость состава терригенных компонентов (минералов и обломков пород) на площади. В то же время комплекс аутигенных минералов не только качественно разнообразен (64% всех минералов являются исключительно аутигенными или одновременно аутигенными и терригенными), но также распространен неравномерно, в зависимости от фациальной принадлежности пород, а находящиеся в одной и той же породе диагенетические минералы, как правило, являются разновозрастными. Это прежде всего касается наиболее распространенных диагенетических минералов — кварца, сидерита (сидероплезита), анкерита (и доломита), кальцита, пирита, о которых и будет идти ниже речь.

Постоянный учет относительной роли отдельных составных частей цемента с последующим вычислением так называемого цементного числа\* для каждого из распространенных компонентов цемента (кварца, сидерита и анкерита, кальцита) позволил установить для песчано-алевролитовых пород различной фациальной принадлежности зависимость, изображенную графически на рис. 1. Анализ данных показал, что в распространении основных аутигенных диагенетических минералов наблюдается ясно выраженная неоднородность: в русловых песчаниках и алевролитах господствует аутигенный кварц, присутствует небольшое количество сидерита и анкерита, кальцит редок; в аналогичных породах фаций *Д* и особенно *КПД* резко снижается содержание аутигенного кварца и преимущественное развитие получают сидерит и анкерит (преобладает) при продолжающемся все еще низком содержании кальцита; песчано-алевролитовые породы фации *МА* выделяются резко возрастающей ролью кальцита, снижением почти вдвое количества сидерита и анкерита и ничтожным содержанием аутигенного кварца.

\* Цементное число получается перемножением величин среднего процентного содержания данного компонента по отдельным интервалам на выраженное в процентах количество образцов с таким содержанием компонента и последующим суммированием произведений (отдельно по каждой фации). Максимальная возможная величина цементного числа 10 000 ( $100 \times 100$ ).

Таким образом, вдоль осевой линии суши — море намечаются определенные диагенетические аутигенно-минералогические зоны, сменяющиеся постепенно последовательно друг друга: 1) кварцевая с небольшим количеством сидерита и анкерита (аллювиальные породы), 2) кварц-сидерито-анкеритовая (дельтовая), 3) анкерит-сидеритовая с небольшим количеством кварца (придельтовые морские отложения типа кос, пересыпей) и 4) кальцит-анкерит-сидеритовая (морская).

Выявленная фациальная приуроченность кремнеземового и различных карбонатных цементов в песчано-алевролитовых породах нижнего ааленского юго-восточного Дагестана имеет в определенной степени общее значение и подтверждается примерами из соответствующих осадочных комплексов других районов страны.

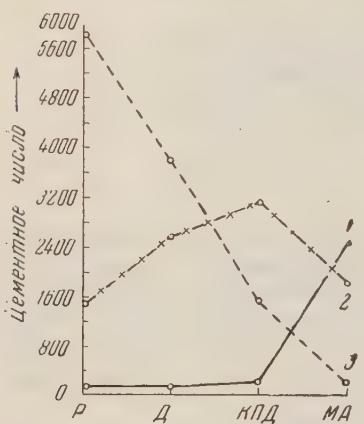


Рис. 1. Относительные содержания кварца и карбонатов в цементе песчано-алевролитовых пород различных фаций. Р — русловые, Д — подводнодельтовые, КПД — придельтовые морские типа кос и пересыпей, МА — морские неглубоководные отложения. 1 — кальцит, 2 — анкерит и сидерит, 3 — кварц

стенках пор в песчаниках и алевролитах и является главной составной частью большинства конкреций; присутствующий рядом с ним аутигенный кварц является несколько более молодым и частично одновременным — он уже окаймляет агрегаты сидерита или находится с ним в равноправных отношениях.

Следующим по возрасту диагенетическим минералом в песчано-алевролитовых породах является анкерит; в случае совместного нахождения с кварцем и сидеритом он заполняет оставшееся свободным пространство, корродирует кварц и частично замещает сидерит. Встречающиеся иногда в пластах песчаников позднедиагенетические кварц-анкеритовые жилки также подтверждают наблюдаемые в цементе соотношения минералов: кварц образует густую сеть столбиков зерен, часто сливающихся в сплошной агрегат, а оставшиеся неправильные пустоты заполнены агрегатом анкерита. Сидерит в жилах не встречается, являясь более ранним образованием, чем кварц. В пользу более раннего возникновения сидерита, по сравнению с анкеритом, говорит также то, что во многих песчаниках фации КПД встречаются сидеритовые (сидероплезитовые) караваеобразные песчаниковидные конкреции, полностью или почти полностью лишенные анкерита, в то время как сами песчаники содержат очень мало сидерита и цементируются преимущественно анкеритом (наряду с кварцем и гидрослюдой); подобные соотношения минералов проливают свет и на время возникновения конкреций.

Когда одновременно с кварцем и анкеритом или сидеритом и анкеритом в цементе присутствует также и кальцит, последний всегда является более

молодым минералом — он активно корродирует аутигенный кварц, сидерит и анкерит и заполняет все оставшееся к тому времени еще свободным пространство. Это, в частности, хорошо видно и в ряде сидерит-кальцитовых песчаных конкреций, где сидерит слагает ранние крустификационные оторочки вокруг терригенных зерен, а кальцит — исключительно ксеноморфный и заполняет мелкие пространства между сидеритом.

Доломит примерно одновозрастный с анкеритом; в редких случаях он формировался после кальцита.

В описываемых породах, но уже преимущественно в аргиллитах и конкрециях фации морских умеренно глубоководных глинистых отложений (*МГ*), в значительных количествах присутствует также пирит. Его взаимоотношения с ранее рассмотренными минералами отчетливо устанавливаются в конкрециях типа септарий, полости которых обычно выполнены буроватым кальцитом или кальцитом и пиритом. В случае совместного присутствия в полостях сидеритовых (они преобладают) септарий кальцита и пирита, последний, всегда более ранний, слагает на стенках пустот сплошные мелкокристаллические налеты, в то время как кальцит заполняет всю внутреннюю полость; кроме того, в теле самих сидеритовых конкреций пирит нередко образует зернистые агрегаты в мелких щелевидных пустотах. Здесь пирит моложе сидерита, но более ранний, чем кальцит. Исключением являются лишь раннедиагенетические кальцитовые конкреции из некоторых аргиллитов фации *МГ*, у которых нередко приходилось наблюдать более позднее появление пирита; формирование этих конкреций, однако, протекало в специфических для данных отложений условиях (сидеритовая стадия отсутствует). Когда в септариях, кроме пирита, присутствует также халькопирит, он является более молодым, чем пирит (слагает налеты кристаллов на пиритовом поясе), но старше кальцита.

Таким образом, в терригенных породах и у большинства конкреций нижнего аалена юго-восточного Дагестана наблюдается следующая типичная последовательность образования минералов:

пирит (→ халькопирит) ← кальцит (типично для конкреций)  
(глауконит) → сидерит ↓  
кварц (→ пирит) → анкерит → кальцит (типично для песчано-алевролитовых пород)

Кальцит-пиритовые конкреции фации *МГ* с последовательностью кальцит→пирит составляют отдельный параллельный ряд.

В соответствии с намеченной устойчивой последовательностью формирования минералов можно говорить о сидеритовой, кварцевой, пиритовой, анкеритовой и кальцитовой стадиях диагенетического минералообразования.

Установленное явление зональности и стадийности процессов диагенетического минералообразования находится в прямой связи с условиями формирования пород. Территория юго-восточного Дагестана в нижнеааленское время располагалась в гумидном поясе с умеренным климатом и в своей северо-восточной и центральной частях представляла большей частью дельтовую и придельтовую зону морского водоема, где протекала активная ассимиляция приносившегося с суши разнообразного материала, особенностями которого, в частности, являлось обилие мелкого растительного дегрита, значительное содержание активного железа (в форме гидроокислов, железоорганических соединений) и очень низкая известковистость. Эти факторы, вызвав снижение pH и установление нейтрального (песчаники и алевролиты), или небольшого отрицательного (глинистые алевролиты, аргиллиты) окислительно-восстановительного потенциала в иловых водах, создали благоприятные условия для образования на начальной стадии диагенеза именно сидерита (сидероплезита)\*. Наиболее энергично эти процес-

\* Глауконитообразование представляло собой эпизодическое явление.

сы протекали в обогащенных растительным детритом лагунно-заливных глинисто-алевритовых отложениях, слабее — в отложениях фации КПД (здесь еще заметно сказалось соседство с предыдущими отложениями), еще слабее — в отложениях фаций Д и МА и гораздо меньше — в аллювиальных (где существовали более благоприятные условия для выделения в порах кремнезема).

Прогрессирующее разложение растительного шламма продолжало снижать величину  $Eh$ , и местами создавались предпосылки для появления пирита. Количество его, однако, оказалось очень небольшим по двум причинам: 1) довольно инертный характер разлагавшихся растительных остатков и неспособность их создать при разложении сильно восстановительную обстановку и 2) бедность растворов ионами  $SO_4^{2-}$ , являющимися основным источником серы. На эти важные факторы формирования сульфида железа неоднократно обращал внимание Н. М. Страхов (1, 2). Лишь в конкрециях (частью также в аргиллитах) фации морских умеренно глубоководных глинистых отложений наблюдается значительное содержание пирита.

В дальнейшем, с затуханием разложения органики, падение величины  $Eh$  прекращается и одновременно значительно снижается количество  $CO_2$  в отложениях, что влечет за собой повышение рН среды. В этих условиях в песчано-алевролитовых породах преимущественное развитие получает анкерит (частью также доломит). В обломочных породах фаций Д и КПД \* эта ступень была длительной (и часто преобладающей), и на ней процесс диагенетического минералообразования в основном заканчивался, а у очень небольшой части пород фации КПД и у многих алевролитов фации МА она была более короткой и процесс развивался дальше, но в условиях еще более щелочной среды. Генерация  $CO_2$  окончательно затухала здесь раньше (растительного детрита в породах было значительно меньше), все железо оказывалось реализованным, происходило формирование наиболее молодого диагенетического минерала кальцита, который начинал вытеснять, ранее образовавшиеся карбонаты и кварц. Процесс диагенетического минералообразования в песчаниках и алевролитах фации МА за тот же отрезок времени проходил больший путь развития сравнительно с такими же породами фаций КПД, Д и Р, причем отложения последней фации вообще отличаются «примитивной» ступенью развития этого процесса.

Таким образом, наблюдаемые выше в песчано-алевролитовых породах нижнего аалена юго-восточного Дагестана соотношения главных аутигенных минералов являются результатом зональности и стадийного развития процессов диагенетического минералообразования. В смежных породах различной фациальной принадлежности диапазон аутигенного минералообразования был различен, а формировавшиеся минералы появлялись в определенной последовательности, в соответствии с общей эволюцией геохимических условий среды осадка.

Институт геологии  
Дагестанского филиала Академии наук СССР

Поступило  
10 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. М. Страхов, Э. С. Залманзон, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1955).  
<sup>2</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1957).

\* В русловых песчаниках формирование сидерита и анкерита происходило в небольших количествах.

А. М. ЛУРЬЕ

**О ГИПСАХ В ОТЛОЖЕНИЯХ СРЕДНЕГО И ВЕРХНЕГО ДЕВОНА  
В ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЧАТКАЛЬСКОГО ХРЕБТА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 5 VI 1958)

Отложения среднего и верхнего девона междуречья Гава—Кассан в юго-западной части Чаткальского хребта, судя по их фациально-литологическим особенностям, являются образованиями краевой части Ферганского моря. Колебательные движения земной коры в данном районе приводили к частым и резким сменам условий и режимов осадконакопления. В разрезе неоднократно повторяется ряд непрерывных серий пород от морских к лагунно-морским и прибрежно-континентальным образованиям. При этом среди пород переходного типа от морских к континентальным на отдельных относительно небольших по площади участках встречаются отложения гипсов и ангидритов.

Наиболее значительные выходы сульфатов кальция зафиксированы в обнажениях и буровых скважинах в среднем течении р. Сумсар и к северу от горы Чонкул, где они образуют два гипсоносных горизонта.

Первый горизонт представлен переслаиванием гипсов и ангидритов с доломитами и алевролитами. Обычно имеет место ритмическое чередование слоев, при котором алевролиты сменяются доломитовыми мергелями и доломитами. Последние содержат прослои ангидритов мощностью от нескольких сантиметров до нескольких метров. Иногда возникают породы смешанного ангидрит-доломитового состава.

Количество и мощность ангидритовых прослоев резко меняется на небольших расстояниях. В одних скважинах ангидрит составляет до 60% от общей мощности вскрытых пород, в других — количество его может снижаться до 20% и меньше. Подобного рода изменения связаны с перераспределением пластичного ангидрита при складчатых процессах.

Общая мощность толщи гипсоносных пород в среднем составляет 225 м. Возраст их определен Н. Ф. Иконниковой (1952 г.) и др. как живетский на основании находок фауны *Stringocephalus burtini* Defr., *Spirifer (crurithyris) iugum* (Flem), *Uncitulus gryphus*.

Второй горизонт гипсовых пород располагается стратиграфически выше. Залегает он из известняках с многочисленной и разнообразной фауной нижнефранского возраста. Мощность его около 300 м.

Второй гипсоносный горизонт отличается от первого наличием песчаников и известняков. Наиболее часто песчаники сменяются известняками, которые в свою очередь переходят в доломиты. Последние содержат прослои гипсов до нескольких метров. Нередко встречаются ритмы, аналогичные описанным для первого горизонта (алевролиты — мергели — доломиты — гипсы).

Ангидриты представляют собой тонкослоистую или массивную породу светло-серой почти белой с голубоватым оттенком окраски. Под микроскопом устанавливается гранобластовая пластинчатая структура, характеризующаяся или тонкозернистым (размер отдельных индивидуумов колеблется

от 0,05 до 0,1 мм) или крупнозернистым строением (порядка 1—2 мм). В качестве примесей в породе присутствует доломит, пирит и неопределенная пелитовая сыль. Наиболее существенное значение имеет доломит, количества которого составляет 5—10% и может достигать 20% и более, благодаря чему ангидриты постепенно переходят в ангидритодоломиты.

В случае массивных текстур идиоморфные кристаллы доломита равномерно распределены в массе ангидрита. При образовании тонкослоистых текстур — доломит, пирит и пелитоморфная сыль обособляются в тончайшие прерывистые полосы.

Ангидрито-доломитовые породы обладают или микрослоистым или микропятнистым строением. Микрослоистость обусловлена чередованием тончайших слоев ангидритового и доломитового состава. Микропятнистое строение возникает вследствие обособления доломита в изометричные сгустки с торцовой или пелитоморфной структурой, сцепленные кристаллами ангидрита.

Довольно часто среди ангидрито-доломитовых пород встречаются брекчииевидные текстуры, образование которых связано с дроблением хрупких доломитовых прослоев и обтеканием их пластичным ангидритом при тектонических процессах. Не менее характерны также плойчатые текстуры сдавливания, смятия и других пластических деформаций.

Основная масса гипсовых пород возникла за счет гидратации ангидритов в зоне выветривания. Глубина распространения гипсов зависит от местных тектонических условий и колеблется в широких пределах от 50 до 350 м, в среднем составляя 150—200 м. От вышеописанных ангидритов и ангидрито-доломитов они отличаются тем, что ангидрит был замещен гипсом, образующим волокнистые (параллельно- и спутанноволокнистые) агрегаты. Текстурные особенности замещенных пород обычно сохраняются.

При неполном замещении ангидрита гипсом возникают остаточные структуры, среди которых наиболее характерны пойкилобластовые. Они характеризуются наличием в кристаллах гипса реликтов более мелких зерен ангидрита и доломита.

Наряду с описанными гипсовыми породами, которые несут в себе следы первичного пластового залегания, в отдельных тектонически благоприятных участках возникают гипсовые «жилы» и «штоки», прорывающие вмещающие породы. Их образование связано с увеличением объема пород при переходе ангидрита в гипс.

Характерно, что оба ипсоносных горизонта подстилаются карбонатными породами трангрессивной серии (в первом случае доломитами, во втором — известняками) и перекрываются континентальными красноцветными песчаниками. Это дает основание полагать, что их образование происходило в лагунно-морских бассейнах, являющихся реликтами регрессирующего моря. Таким образом, в описываемом районе имеет место наиболее обычный случай выпадения сульфатов кальция в завершающие этапы единого цикла осадкообразования: морские — лагунно-морские — континентальные.

Именно в такого рода бассейнах образовались залежи сульфатов в нижне-пермскую эпоху на востоке Европейской части СССР, пермские гипсы некоторых районов Центрального Казахстана, гипсы лебедянских слоев Подмосковного бассейна и ряд других, а также многочисленные месторождения за границей<sup>(1)</sup>. Своебразие описанных отложений заключается лишь в возникновении их в геосинклинальной зоне, тогда как большинство морских доломитово-ангидритовых формаций возникали на платформах и в передовых прогибах.

В работе Н. М. Страхова<sup>(2)</sup> о климатической зональности в древние геологические эпохи выделена зона аридного климата. В азиатской части континента северная граница зоны для среднего и верхнего девона проведена к югу от Казахстанской складчатой страны на основании наличия фаций — индикаторов аридной зоны — гипсов и ангидритов в Сарысуйских куполах и Бедпакдалинских структурах. Южная граница зоны проведена через

Средне-Азиатскую часть континента в значительной степени условно из-за отсутствия фактического материала.

Наличие гипсонасных отложений в среднем и верхнем девоне в юго-западной части Чаткальского хребта уточняет положение границ аридной зоны и еще раз показывает, что установленная Н. М. Страховым климатическая зональность должна лечь в основу составления прогнозных карт для поисков гипергенных месторождений, образование которых находится в прямой связи с климатом. Так, например, образование гипсов в регрессивной серии отложений в Чаткальском хребте можно было предвидеть на основании положения района в зоне аридного климата.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
1 VI 1958

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. С. Зайцев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1946). <sup>2</sup> Н. М. Страхов, Сов. геол., сборн. 6 (1945). <sup>3</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1956) № 8 (1956).

И. А. ПЕТЕРСИЛЬЕ

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ ИНТРУЗИВНЫХ МАССИВОВ  
ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 31 V 1958)

В 1951 и 1954 гг. произошли вспышки горючих газов в выработках Юкспорского и им. С. М. Кирова апатитовых рудников на Кольском полуострове. По сообщению Б. М. Мелентьева, отобравшего пробы газа из Юкспорского тоннеля, его состав характеризовался: метан и его гомологи 81,4%, водород 13,9%, кислород 0,4%, азот и другие инертные газы 5,2%.

В 1956—1957 гг. автором проводились исследования газоносности Хибинского щелочного массива. Исследование подвергался газ, содержащийся в микротрещинах и сообщающихся порах пород, заключенный в закрытых порах пород, а также битумы, содержащиеся в изверженных горных породах.

С целью установления областей распространения горючих газов на площади Хибинских тундр были проведены геохимические исследования на поверхности путем опробования скважин глубиной 1—1,5 м.

Исследование газа, находящегося в трещинах пород, осуществлялось путем отбора проб газа из шпуров, бурившихся в горных выработках, секущих породы ийолит-уритового комплекса, апатитовое рудное тело и покрывающие его рисчорриты. Заключенный в порах газ извлекался при измельчении образцов пород в герметичной шаровой мельнице без нагрева.

Поверхностные исследования выявили, что повышенные содержания горючих газов, представленные метаном, приурочены к Хибинскому массиву и отсутствуют за его пределами в области развития пород осадочно-эфузивной свиты Имандра — Варзуга и гнейсов архея.

Рис. 1. Изменение содержания углеводородных газов

со временем в контрольных шпурах: а — № 87, б — № 321, в — № 207

приурочены к Хибинскому массиву и отсутствуют за его пределами в области развития пород осадочно-эфузивной свиты Имандра — Варзуга и гнейсов архея.

Исследование газов свободной фазы в породах массива показало повсеместное наличие в них водорода, метана и тяжелых углеводородов. В пробах, отобранных из шпуров, максимальное содержание углеводородных газов составляет 18%, водорода — не более 0,7%.

Участки повышенных содержаний горючих газов приурочены к подстилающим рудное тело ийолит-уритам и бедным апатитовым рудам. Область же развития богатых пятнистых апатито-нефелиновых пород, расположенных в верхней части разреза апатитового месторождения, характеризуется минимальным содержанием горючих газов.

Наблюдения над контрольными шпурами, проводившиеся в течение 2–3 месяцев, показали, что по изменениям концентрации горючих газов контрольные шпуры можно разделить на три категории: в первой (два шпера) — наблюдается рост газосодержания со временем, во второй (4 шпера) — снижение до определенного уровня, который поддерживается затем длительное время, и в третьей (5 шпуром) — быстрое истощение (рис. 1).

Колебание содержаний углеводородных газов в контрольных шпурах, представляющих собой области пониженных давлений, связано с характером микротрециноватости горных пород и изменением радиусов их влияния со временем. Это, несомненно, свидетельствует о перемещении газа по микро-

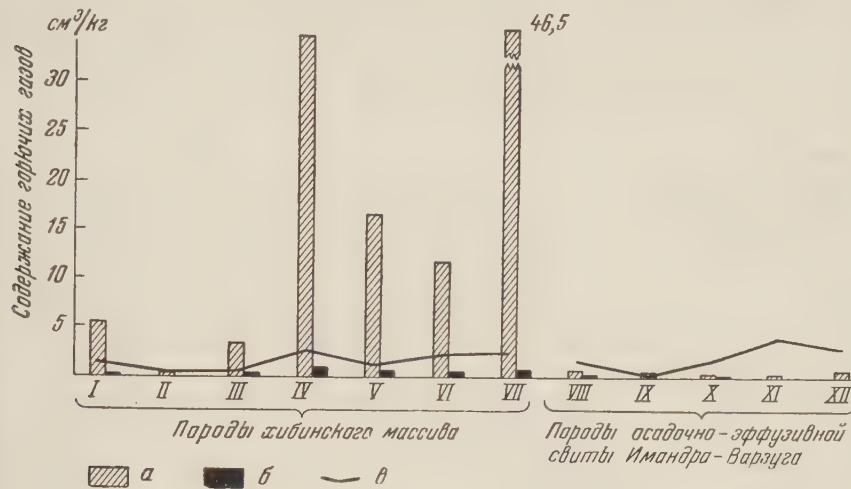


Рис. 2. Содержание горючих газов в породах Хибинских тундр. I — рис-чорриты, II — пятнистые апатито-нефелиновые породы, III — линзовидно-полосчатые апатито-нефелиновые породы, IV — уртиты, V — ийолиты, VI — пегматиты, VII — хибиниты, VIII — метагаббро-диабазы, IX — метадиабазы, X — альбито-хлоритовые сланцы, XI — хлоритовые сланцы, XII — графитизированные сланцы. а — метан, б — тяжелые углеводороды, в — водород

трещинам и сообщающимся порам пород, хотя, по-видимому, оно носит ограниченный характер.

Газ, содержащийся в трещинах и открытых порах пород, представляет собой смесь глубинного газа с воздушным, проникающим в массив по многочисленным трещинам, секущим породы.

Состав газа свободной фазы, по данным шпурового опробования, характеризуется (в объемных процентах):  $O_2$  15–20,9;  $CH_4$  0,00028–16,5;  $C_2H_6$  0,00022–1,40;  $C_3H_8$  0,00011–0,30;  $C_4H_{10}$  0–0,156;  $N_2$  65,3–81;  $Ar$  0,96–0,98;  $H_2$  0–0,70;  $He$  0,0011–0,0013;  $CO_2$  0–1,97;  $\frac{Ar \cdot 100}{N_2 \cdot 1,18} = 1,03 \div 1,08$ .

Газы, заключенные в закрытые поры пород, содержат всю гамму газообразных предельных углеводородов: метан, этан, пропан, реже бутан, а также в меньшем количестве водород.

По содержанию углеводородных газов различные породы резко отличаются друг от друга (рис. 2).

Средние содержания горючих газов в закрытых порах пород Хибинского массива приведены в табл. 1.

Обращает на себя внимание зависимость между содержаниями углеводородных газов и алюминия в породе (рис. 3).

Люминесцентно-битуминологические исследования изверженных горных пород Хибин позволили обнаружить в отдельных частях излома пород заметные скопления битума, заключенного в мелких трещинах и мельчай-

Таблица 1

Среднее содержание углеводородных газов в закрытых порах (в см<sup>3</sup> на 1 кг породы) и  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в породе (в %)

Наименование пород	Число образцов	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Содерж. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в породе
Породы Хибинского массива									
Рисчоррриты	8	1,14	5,42	0,04	0,06	0,03	0,47	14,05	15,4—17,00
Пятнистые апатито-нефелиновые породы	3	0,09	0,06	0,05	0	0	0,93	12,12	8,68
Линзовидно-полосчатые апатито-нефелиновые породы	15	0,43	3,29	0,10	0,10	0,02	0,63	6,75	15,66
Уртиты	8	2,46	34,77	0,45	0,44	0	0,48	16,06	23,57—25,37
Ийолиты	10	1,12	16,65	0,20	0,27	0	0,95	25,10	18,5—20
Хибиниты	5	2,57	46,51	0,26	0,52	0	0,60	17,00	21,57—22,40
Породы осадочно-эффузивной свиты Имандра-Варзуга									
Метадиабазы	3	1,0	0,49	0,06	0	0	3,80	52,00	
Хлоритовые сланцы	3	4,11	0,14	0	0	0	0,04	0	
Графитизированные сланцы	2	3,62	0,71	0	0	0	0,12	5,10	

ших порах. Результаты анализа хлороформенного экстракта из линзовидно-полосчатых апатито-нефелиновых пород показаны в табл. 2.

Одновременно с исследованием Хибинского массива были проведены рекогносцировочные работы по определению состава горючих газов, заключенных в закрытых порах пород Ловозерского и Мончегорского массивов.

Ловозерский массив нефелиновых сиенитов является сложным пологонаклонным пластообразным plutоном, подстилающимся архейскими гнейсами. Мончегорский plutон основных и ультраосновных пород имеет двухъярусную структуру, нижний ярус также представлен архейскими гнейсами.

В газе закрытых пор нефелиновых сиенитов, слагающих Ловозерский массив, обнаружены углеводородные газы: метан, этан, пропан в количествах до 4,3 и водород до 0,9 см<sup>3</sup> на 1 кг породы.

Ультраосновные и основные породы Мончегорского массива содержат незначительные концентрации метана от 0,03 до 0,19 см<sup>3</sup> на 1 кг породы, водорода 0,22—1,83 см<sup>3</sup>/кг, тяжелые углеводородные газы отсутствуют.

Рис. 3. Содержание углеводородных газов в закрытых порах (а) и окиси алюминия в породах Хибинского массива (б). Обозначения I—V, VII — как на рис. 2

Гнейсы, подстилающие оба массива, характеризуются примерно одинаковыми содержаниями горючих газов в закрытых порах пород, не превы-

Таблица 2

№ образцов	Содержание хлороформенного экстракта (в % на породу)	Внешняя характеристика хлороформенного экстракта	Компонентный состав (в %)				Элементарный состав хлороформенного экстракта (в %)				Элементарный состав фракций		
			Масла	Бензоль-бенз. смолы	Спирто-сепз. смолы	Асфальтены	C	H	N+O+S	C	H	N+O+S	
145*	0,00053	Светло-желтый, элементарной серы — следы	—	—	—	—	77,71	12,35	9,94	—	—	—	
145a**	0,0004	Темно-желтый, парафиноподобный с приятным запахом, элемент. серы — много	14,98	43,24	34,81	6,00	79,80	11,63	N 0,13 S 0,47	82,96   10,26   6,78	Масло		
										Бензольн. смолы 77,45   9,31   13,24			
										Спирто-бенз. смолы 69,05   8,93   22,02			

\* Извлечено без нагрева из 1,8 кг породы.

\*\* Извлечено без нагрева из 20 кг породы.

ающими для углеводородных газов десятых долей кубического сантиметра  
ли водорода 1,8 см<sup>3</sup> на 1 кг городы.

В заключение следует отметить:

1. Газ, находящийся в «свободной» фазе в небольших количествах пере-  
вигается в породах Хибинского массива, скапливаясь в макроколичест-  
вах на участках, характеризующихся лучшими коллекторскими свой-  
ствами.

2. Положение Хибинского и Ловозерского массивов исключает возмож-  
ность проникновения углеводородных газов в изверженные породы, их сла-  
ющие, из каких-либо осадочных формаций.

3. Содержание углеводородных газов в горных породах Хибинского и  
ловозерского массивов зависит от их минералогического состава, что  
дисперсно свидетельствует об их неорганическом происхождении.

4. В изверженных породах Хибинского массива обнаружен восстанов-  
ленный битум.

Поступило  
31 V 1958

М. А. РАТЕЕВ и И. В. ХВОРОВА

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА  
КАМЕНОУГОЛЬНЫХ И НИЖНЕПЕРМСКИХ АРГИЛЛИТОВ  
ЮЖНОГО УРАЛА**

*(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 VI 1958)*

Глины (аргиллиты) являются одной из главных составных частей мощной серии отложений, выполняющих Южно-Уральский краевой прогиб каменноугольного и нижнепермского времени\*.

Эти отложения отчетливо подразделяются на две крупные серии, отличающиеся составом осадков и характером их пространственных изменений; к первой относятся каменоугольные ( $C_2 + C_3$ ), а ко второй — нижнепермские породы.

Среди каменоугольных отложений особенно широко распространены флиши; на востоке он замещается конгломератами, гравелитами и песчаниками, имеющими, однако, небольшое развитие на площади; в западной части прогиба флиши становится все более глинистым, и в нем появляются пласти и небольшие прослои известняков, доломитов и кремнистых пород.

В перми роль флишевых отложений сильно сокращается, и, кроме того, флиши приобретают специфический, более мелководный характер; большее распространение вместе с тем приобретают конгломераты, нередко континентальные, и различные очень мелководные известняки и доломиты; вверху толщи спорадически появляются небольшие пачки гипсов.

Детальный фациальный анализ позволил установить, что каменоугольные отложения прогиба формировались в довольно глубоком троговом бассейне, пермские же — в бассейне мелководном. В обоих случаях основным седиментационным процессом был разнос и отложение терригенного материала, поступавшего с быстро поднимавшейся горной сушей, где химическое выветривание было развито относительно слабо.

Несмотря на то что пермские породы заметно отличаются от каменоугольных, аргиллиты по внешнему облику в обоих случаях весьма сходны. Преобладают зеленые и голубоватые аргиллиты — то тонкоотмученные, то алверитистые, иногда бескарбонатные, иногда же известковистые. Меньшее развитие имеют черные аргиллиты, в которых алверитовая примесь незначительна, содержание же карбонатного материала различное. Характерно при этом, что в темных глинах нередко появляется небольшое количество доломита. Темные глины отличаются от зеленых меньшим содержанием алверитовой примеси и повышенным содержанием органического вещества, что и определяет их цвет. Под микроскопом видно, что основная глинистая масса аргиллитов состоит из тончайших чешуек и волокон глинистых минералов с заметным двупреломлением; они нередко образуют мельчайшие линзовидные агрегаты с довольно однообразной оптической ориентировкой. В более грубых, алверитистых разностях много чешуек гидрослюды длиною 0,005—0,1 мм.

\* Всюду будут иметься в виду средний и верхний карбон и нижняя пермь, исключая кунгурский ярус.

Для точной диагностики минерального состава глин одним из авторов было проведено исследование тонкой фракции ( $<0,001$  мм) следующими методами: рентгенографическим, спектрофотометрическим, термическим и электронномикроскопическим. Рентгенограммы снимались Е. П. Мещеряковой в полуцилиндрических камерах с  $2R = 90,5$  мм, Fe — излучением трубкой БСВ-4. Спектральные кривые поглощения метиленового голубого (мг) получены на универсальном фотометре типа ФМ с набором монохроматических интерференционных светофильтров с  $\lambda = 500 - 700$  мкм. Кривые нагревания сняты в лаборатории Д. А. Вильяма. Кроме того, были выполнены полные химические анализы фракции  $<0,001$  мм.

Перечисленными методами среди рассматриваемых глинистых пород были установлены следующие минералы: гидрослюды, монтмориллонит, «бейделлит» и каолинит.

Гидрослюды определены по комплексу четырех дифракционных линий 10,2; 4,9; 3,91; 3,73 Å и др. В одном образце отмечен базальный рефлекс 10,6 Å, наблюдаемый на рентгенограммах мусковита, снятых в полуцилиндрической камере с  $2R = 90,5$  мм.

В двух других образцах отмечен очень интенсивный широкий и диффузный рефлекс 11,5 Å, который наблюдался у гидробиотитов, описанных Грунером (1) и Уокером (2). Этот рефлекс в данном случае не может быть отнесен к монтмориллониту ввиду гидрослюдистого типа спектральных кривых поглощения мг (рис. 1 а, б).

Судя по данным электронной микроскопии гидрослюды в большинстве случаев представлены изометрическими, реже удлиненными пластинками. Иречем последние обычно встречаются в виде примеси к изометрическим и лишь в единичных случаях — как преобладающий компонент.

Монтмориллонит характеризуется типичными рефлексами 14,6\*; 5,50 Å и др. и очень резким сдвигом максимума абсорбции мг в область 500 — 670 мкм (рис. 1 в, г), а также сопряженностью длинноволновых аксиймумов мг с интенсивностью базальной линии монтмориллонита 14,6 Å. Исследование не может быть отнесено здесь к хлориту, ввиду полного отсутствия других его типичных линий: 7,38; 7,0; 4,68 Å и др. Кроме того, линии хлорита обычно более резкие, здесь же они широкие и диффузные, то, как известно, типично для минералов монтмориллонитовой группы.

Во всех случаях монтмориллонит присутствует в виде примеси. «Бейделлитовый» компонент был установлен лишь в одном образце по базальной линии 12,5 Å, по обезвоживанию при 550°, по типичному макси-

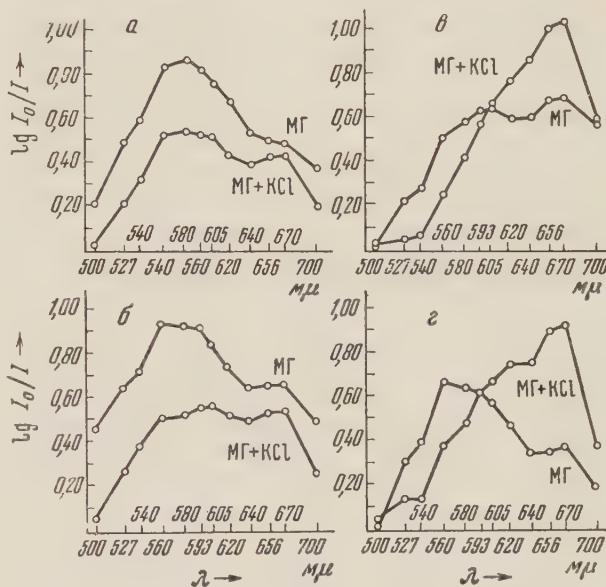


Рис. 1. Спектральные кривые поглощения метиленового голубого (мг) и его же с добавкой KCl (мг + KCl) для фракций 0,001 мм. а, б — гидрослюдистый тип: а — образец № 2766 (Верхний Сарабиль, обнажение № 355, слой № 15), б — образец 1862 (пос. Жураковский, обнажение № 205, слой № 28); в, г — монтмориллонитовый тип: в — образец № 457 (д. Ормаш, обнажение № 51, слой № 1), г — образец № 736 (р. Шанды, обнажение № 123)

\* Для фракции  $<0,001$  мм, высущенной на водяной бане.

Таблица 1

№ образца	Возраст	Фация	Литологический тип породы		Минеральный состав фракции < 0,001 мм
			Гидрослюда (изометрическая, реже удлиненная). Примесь каолинита в форме обломков гексагональных пластинок	Гидрослюда (изометрические единичные пластинки удлиненных). Примесь гексагональных пластинок каолинита и их обломков, а также хлорита	
1920	Средний карбон	Средняя часть шельфа (флиш)	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный, битуминозный (С орг 28,3%)	Гидрослюда (изометрическая, реже удлиненная). Примесь каолинита в форме обломков гексагональных пластинок каолинита и их обломков, а также хлорита
2932			Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный, битуминозный (С орг 28,3%)	Аргиллит алевритистый, зеленый очень слабо известковистый	Гидрослюда, близкая к гидробиотиту. Примесь каолинита (в гексагональных пластинках и их обломках)
1862	Медноковдье, близкое к берегу	Нижняя часть шельфа — стноисательно глубокое море	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный	Аргиллит черный, бескарбонатный	Гидрослюда (изометрическая). Примесь хлорита и каолинита в гексагональных пластинках
2521		То же	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный	Аргиллит черный	Гидрослюда удлиненная (аутогенная). Заметная примесь монтмориллонита, единичные чешуйки каолинита гексагональных очертаний
3191			Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный	Гидрослюда (почти исклонительно изометрическая). Единичные мелкие обломки гексагональных чешуй каолинита. Примесь монтмориллонита
358	Верхний карбон (абзатовский горизонт)	Средняя часть шельфа (флиш)	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо известковистый	Гидрослюда (изометрическая и удлиненная). Очень малая примесь каолинита и монтмориллонита
2096			Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо карбонатный	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо известковистый	Гидрослюда. Очень малая примесь каолинита. Значительное обогащение органическим веществом
2191	Зианчуринский горизонт	Средняя часть шельфа (флиш)	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленый, слабо известковистый	Гидрослюда (изометрическая). Малая примесь хлорита, обогащен органическим веществом и опалом
2211			Глубокое море	Аргиллит алевритистый, черный, слабо известковистый	Гидрослюда (изометрическая). Малая примесь хлорита и монтмориллонита, единичные мелкие обломки гексагональных пластинок каолинита
2834	Оренбургский ярус	Глубокое море	Аргиллит алевритистый, черный, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, черный, слабо известковистый	Гидрослюда изометрическая и удлиненная. Очень малая примесь каолинита
2555			Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Гидрослюда (удлиненная изометрическая). Малая примесь мелких обломков гексагональных пластинок каолинита. Монтмориллонит в виде примеси
3023			Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Гидрослюда (изометрическая). Единичные трубы галлумазита (?)
1571			Аргиллит алевритистый, серый, коричневый, бескарбонатный	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, бескарбонатный	Гидрослюда (удлиненная изометрическая). Малая примесь обломков гексагональных пластинок каолинита. Монтмориллонит в виде примеси
1572			Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Гидрослюда (удлиненная изометрическая). Единичные трубы галлумазита (?)
736	Нижняя пермь; сакмарский ярус	Мелкое море	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Гидрослюда (удлиненная изометрическая). Малая примесь обломочного каолинита. Единичные обломки гексагональных чешуй каолинита
2766		Средняя часть шельфа	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Гидрослюда. Единичные обломки гексагональных чешуй каолинита
315	Артинский ярус	Мелкое море	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Гидрослюда (изометрическая, реже удлиненные). Единичные чешуйки каолинита
457			Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	
857			Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	Аргиллит алевритистый, зеленоватый, слабо известковистый	

муму адсорбции и повышенному содержанию  $Fe_2O_3$ , не сказывающемуся на кривой нагревания, и связанного в решетке минерала.

Каолинит во всех изученных образцах обнаруживается лишь под электронным микроскопом в форме мелких пластинок псевдогексагональных очертаний или их обломков. В редких случаях слабые его рефлексы (7,18; 3,57 Å и др.) отмечаются на рентгенограмме. Результаты изучения тонкой фракции аргиллитов даны в табл. 1.

Несмотря на однообразный облик аргиллитов, в их минеральном составе оказались характерные отличия.

Аргиллиты среднего карбона состоят из гидрослюд, обычно обломочного, изометричного облика; в небольшом количестве присутствует каолинит, тоже обломочного типа, и очень редко хлорит.

В жигулевском ярусе ( $C_3$ ) по-прежнему резко преобладают гидрослюды, среди которых возрастает роль удлиненных гидрослюд, по-видимому появившихся в диагенезе и частично в эпигенезе при перекристаллизации глинистого вещества. Одновременно появляется небольшая примесь монтмориллонита. Примесь эта улавливается только спектральными кривыми адсорбции органических красителей и лишь иногда рентгеном. Каолинита здесь еще меньше, чем в среднем карбоне, и попадается он в виде единичных гексагональных табличек или их обломков.

В оренбургском ярусе минеральный состав глин примерно тот же, что в жигулевском ярусе, но монтмориллонита еще меньше. Однако в одном образце обнаружена заметная примесь монтмориллонита и хлорита. Характерно, что образец этот происходит из пачки пород, обогащенных кремнеземом, причем иногда в кремнистых прослоях здесь сохранилась пепловая структура. Локальное развитие таких отложений позволяет думать о близости их к вулканическому очагу. Этим же объясняется и увеличение здесь монтмориллонита.

В нижнепермских отложениях резко увеличивается количество монтмориллонита, наибольшее обилие которого связано с артинским ярусом. Здесь же наблюдаются многочисленные удлиненные аутигенные гидрослюды, а иногда преобладают гидрослюды, близкие к гидробиотиту и обычно считающиеся аутигенными.

Таким образом, глины каменноугольной системы отличаются от пермских значительно меньшим распространением монтмориллонита — если отвлечься от случаев, где последний связан с вулканическими проявлениями.

Такое изменение состава глин находит себе объяснение в фациальных особенностях седиментации. Как указывалось, в каменноугольное время здесь располагался глубоководный бассейн, питавшийся осадочным материалом с высокогорного архипелага. Влияние климата на характер осадков в таких условиях не было сколько-нибудь заметным.

В пермское время бассейн сильно обмелел. В широкой прибрежной зоне появилось большое количество заливов и лагун. Влияние климата уже значительно сильнее стало сказываться на седиментации. В связи с этим в разрезах появляются мощные пачки карбонатных пород, в том числе и доломитов, а в верху артинского яруса местами наблюдаются и пачки гипсов. Все это позволяет утверждать, что Пермский бассейн располагался в зоне аридного климата.

Для некоторых бассейнов засушливой зоны (средний и верхний карбон платформы, палеоген Ферганы, современные осадки Керлеутского озера) было подмечено повышенное содержание монтмориллонита. Материал Южно-Уральского Нижнепермского бассейна хорошо согласуется с этими данными.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
7 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> I. W. Gruner, Am. Mineral., 19 (1934). <sup>2</sup> G. F. Walker, X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, London, 1951. <sup>3</sup> Н. М. Страхов и др., Сборн. Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954.

В. Т. ФРОЛОВ

ФАЦИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ  
КОНКРЕЦИЙ СРЕДНЕЮРСКИХ И ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ  
НИЖНЕЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ДАГЕСТАНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 VI 1958)

Подавляющую массу широко распространенных в нижне-среднеюрских отложениях Дагестана конкреционных образований составляют карбонатные конкреции. Помимо них здесь развиты лишь пиритовые микроконкреции и спорадически встречаются кремнистые конкреции. По химико-минералогическому составу карбонатные конкреции подразделяются на кальцитовые, анкерито-доломитовые и сидеритовые.

Между перечисленными типами конкреций, стратиграфическими подразделениями и фациальными типами отложений устанавливаются определенные закономерные связи.

В изученном интервале разреза нижне-среднеюрских отложений автором выделены снизу вверх свита Ири (верхний тоар), карахская (аален без верхней части) и хивская (верхняя часть аалена) свиты, а также байосско-батские отложения. Эти подразделения связаны друг с другом постепенными переходами, и только байосско-батские в западном Дагестане залегают на хивской свите с размывом и трансгрессивно.

Практически все изученные отложения являются морскими, однако представляют различные фациальные типы последних, от переходных к континентальным (отчасти и континентальные) до относительно удаленных от берега.

Карахская свита является наиболее мелководным типом отложений. Она сложена на большей части Дагестана на 70—80 % песчаниками, преимущественно средне-мелкозернистыми, косослоистыми и неслоистыми, большей частью неизвестковыми, нередко заключающими остатки прибрежногорской фауны, обычно несущей следы угнетенного развития вследствие опреснения. Это в основном мелкорослые однообразные представители двустворок родов *Tancredia*, *Mytiloides* и *Nucula*. Остальную часть свиты составляют преимущественно неизвестковые глинистые породы и приуроченные к ним маломощные (до 1 м) пласти каменных углей. Свита имеет ритмичное строение. Из ритмов разных порядков, соподчиненных друг с другом, наиболее четко развиты ритмы средних размеров, мощностью в 10—40 м. Примерно в средней части их залегает углистый пласт. Нижняя, регressiveная часть начинается массивными грубонослоистыми песчаниками, постепенно сменяющимися плитчатыми с рябью и пачками их тонкого переслаивания с аргиллитами. Подпочву и почву пластов углей слагают глинистые алевролиты и аргиллиты, нередко углистые, иногда с нарушенной перепутанной текстурой и вертикальными остатками корней растений. В трансгрессивной части ритма отложения меняются в сходной, но обратной последовательности. В генетическом отношении ритмы слагаются внизу отложениями прибрежных баров, кос, отмелей, речных выносов, а также заливов, в средней части — лагунными и болотными образованиями, а в верхней — снова мелководными морскими отложениями. В целом карах-

ская свита представляет собой пример крайне мелководных морских образований, переходных к континентальным отложениям, из которых в ее составе присутствуют практически только болотные. Мощность свиты достигает 3—3,5 км.

В южном направлении песчаные угленосные отложения карахской свиты замещаются нормально-морскими глинистыми толщами, выделенными под именем ее самурской фации (мощностью 2—2,5 км) литологически и фациально сходной со свитой Ири (1,5—2 км) и хивской свитой (до 600—700 м). В их составе песчаники играют подчиненную роль и представлены обычно известковыми разностями, слагающими тонкие пласти. Господствуют здесь известковые и неизвестковые аргиллиты и глинистые алевролиты. В северном направлении увеличивается песчанистость свиты Ири и хивской свиты, и нижняя часть последней замещается угленосными отложениями (хр. Гамри-Озень, хр. Сала-Тау), практически неотличимыми от соответствующей фации карахской свиты. Вероятно, то же имеет место и в свите Ири, залегающей здесь на значительных глубинах.

Названные свиты вместе с самурской фацией карахской свиты заключают сравнительно богатые остатки нормально-морской фауны аммонитов, белемнитов, брахиопод, двустворок, гастропод и др. и являются образованиями относительно приближенной к берегу части моря, а также его заливов.

Типом наиболее удаленных от берега отложений являются вышележащие глинистые толщи байоса и бата (суммарно до 2,5—3 км), отличающиеся от подстилающих большей известковистостью пород, наличием пластов известняков и меньшим содержанием органического вещества. Нижняя часть их (нижний байос) содержит значительное количество (20—40 % разреза) мощных песчаных пластов и песчано-алевритовых пачек.

Карбснатные конкреции встречаются во всех стратиграфических подразделениях и во всех породах, за исключением наиболее грубых песчаников и конгломератов. Каждый из типов конкреций представлен песчаными и глинистыми разностями, залегающими соответственно в песчаных и глинистых породах, а также различными морфологическими видами. Большинство изученных конкреций по стадии своего образования являются раннедиагенетическими, что доказывается их послойным расположением, взаимоотношением со слоистостью вмещающих пород, которая нередко огибает конкреции, уплощением их нижней стороны, лучшей сохранностью органических остатков по сравнению с вмещающими породами, составом из типично диагенетических минералов (сидерит, анкерит, доломит), а также простотой конкреций с вытеснением вещества вмещающей породы.

Переходные отложения, объединяющие баровые, дельтовые, лагунные, аливные, болотные и другие генетические типы угленосной фации карахской свиты, заключают четкий анкерито-доломито-сидеритовый комплекс конкреций и характеризуются наиболее высокой конкрециеносностью (5—6 %). Кальцитовые конкреции не характерны и встречаются преимущественно в периферических частях свиты, а также в мощных глинистых пачках, сходных с самурской фацией. Кальциты здесь нередко содержат изоморфную примесь Fe, т. е. являются ферритокальцитами.

Доломиты, являющиеся большей частью железистыми, и анкериты пророчены в основном к песчаным породам (рис. 1), а сидериты — к глинистым отчасти — к песчаным. Роль этих типов примерно одинакова. Возможно, же анкерито-доломитов больше (3—4 %), чем сидеритов (2—3 %). Оба типа в данной фации максимально разнообразны морфологически, а анкерито-доломиты к тому же имеют здесь четко выраженный максимум по общей массе (рис. 1). В других фациях встречаются преимущественно глинистые конкреции (пластовой формы), да и то в небольшом количестве. Появляющаяся масса анкерито-доломитов представлена крупными лепешковидными, линзовидными, пластовыми шаровыми и эллипсоидальными конкрециями, а также неправильными конкреционными участками. Все они при-

урочены к массивным песчаникам нижней и верхней части ритмов и не встречаются вблизи пластов угля. Сидериты развиты в основном в средней части ритмов и представлены наиболее железистыми разностями (чистые сидериты среди изученных не встречены) желваковой формы размером 5—20 см. В почве пластов углей иногда залегают неправильные желваки, переполненные растительными остатками, сходные с подобными образованиями других угленосных бассейнов (1—3). Дальше от углей встречаются уже и более кальцитистые (сидеродоты) и более магнистые (сидероплезиты) разности сидеритов не только желваковой, но и линзовидной, пластовой формы, а также крупные

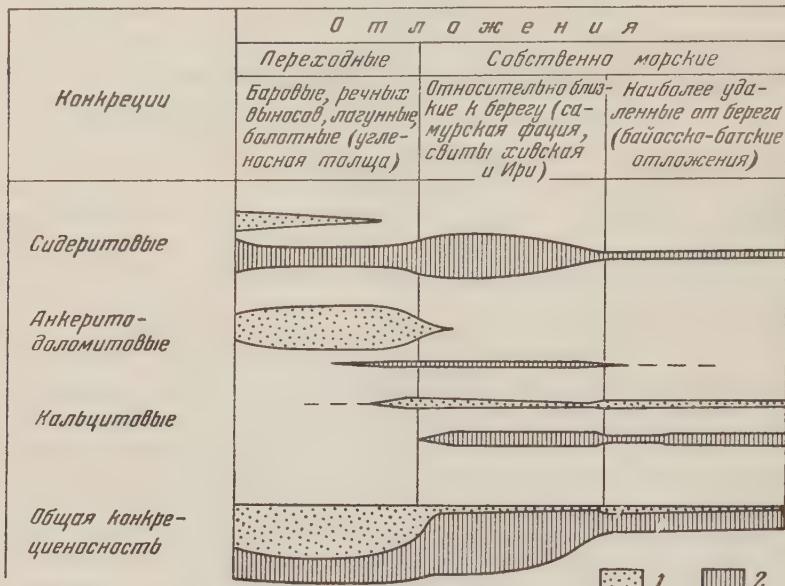


Рис. 1. Фациальные комплексы песчаных (1) и глинистых (2) конкреций. Ширина полосы в 1 мм соответствует примерно 0,3% конкрециеносности

(до 0,5 м) шаровые и эллипсоидальные конкреции. В наиболее угленасыщенных частях свиты они развиваются в массивных песчаниках основания ритмов.

Общая конкрециеносность угленосной фации возрастает снизу вверх и в верхней половине она достигает 7—9%.

Относительно приближенные к берегу нормально-морские отложения (самурская фация карахской свиты, свита Ири и хивская свита) заключают наиболее пестрый комплекс конкреций, представленный всеми типами (рис. 1). Основную роль играют глинистые сидеритовые и глинистые (отчасти песчаные) кальцитовые конкреции. Среди первых встречаются как наиболее железистые, так и сильно кальцитистые и магнистые разности. Форма их мелкая желваковая, линзовидная и пластовая. Приурочены только к глинистым бескарбонатным породам. Сидеритоносность меняется по разрезу от 1—1,5% в свите Ири до 4—5% в самурской фации (в верхней половине ее — до 6—8%) и 2—2,5% в хивской свите.

Кальцитовые конкреции встречаются как в песчаниках (крупные шаровые, эллипсоидальные, линзовидные, пластовые и неправильные конкреционные участки), так и в глинистых породах (мелкие шаровые, караваеобразные, линзовидные и конкреционные прослои). Содержание их примерно везде одинаковое и колеблется в пределах 1,5—2,5%. Общая конкрециеносность мало уступает таковой угленосной фации, однако распределена неравномерно: от 2—2,5% в свите Ири до 4—5% в самурской фации (и даже 6—8% в ее верхней части) и 3—4% в хивской свите.

Наконец, байосско-батские отложения заключают наиболее бедный конкреционный комплекс, являющийся сидерито-кальцитовым. Сидериты здесь наиболее бедны морфологически (они только желваковой формы), и содержание их не превышает 1 %. Кальцитовые конкреции, наоборот, достигают максимального морфологического разнообразия и содержатся в количестве 1—2 % от разреза. Общая конкрециеносность равна 1,5—2 %.

Таким образом, при движении от материка в сторону центральных частей юрского моря Дагестана конкрециеобразование меняет свои формы и интенсивность. В отложениях прибрежной опресненной части моря и лагунах оно выражается анкерито-доломитами (в песчаниках) и сидеритами (в глинах, частью — в песчаниках) и достигает максимума по общей массе, морфологическому разнообразию, магнистости и железистости конкреций. Правда, абсолютный максимум накопления сидеритов (почти исключительно глинистых) располагается в соседней фациальной зоне — приближенной к берегу части нормально-соленого моря и его заливах (рис. 1), отличающейся к тому же наиболее пестрым химико-минералогическим составом конкреций (сидериты, кальциты и отчасти анкерито-доломиты). Интенсивность общего конкрециеобразования несмотря на временные ослабления, здесь уменьшается по сравнению с предыдущей зоной незначительно. В наиболее открытой части моря образуются в основном кальцитовые (песчаные и глинистые), а также сидеритовые (глинистые) конкреции. Образование последних, так же как и общая конкрециеносность, здесь сильно уменьшены.

Отмеченная закономерность уменьшения железистости и магнистости и увеличения известковистости конкреций при движении от берега в сторону моря отражается, как это видно из вышеизложенного, на обоих — глинистых и песчаных — рядах конкреционных образований. Только песчаные конкреции всегда оказываются менее железистыми и более известковыми (отчасти и более магнистыми), чем глинистые.

Наиболее узкой фациальной приуроченностью из изученных конкреций обладают анкерито-доломиты, в основном развитые в переходных отложениях. Затем по этому признаку идут кальцитовые конкреции, приуроченные практически к нормально-морским толщам, как бы замещая здесь анкериты и доломиты. Сидериты же отличаются наиболее широкой фациальной приуроченностью, т. е. оказываются менее чувствительными к генетической стороне отложений, если их брать целиком. Однако распределение максимумов сидеритонакопления показывает их отчетливую связь с угленосной толщей, которую оконтуривают с внешней (морской) стороны наиболее сидеритоносные отложения. Содержание сидеритов в них возрастает соответственно росту угленосности соседней фации. В пределах последней насыщенность сидеритами глинистых пород не меньшая, чем в самурской фации, однако общее содержание их в разрезе более низкое из-за преобладания песчаных пород с анкерито-доломитовыми конкрециями. Там, где обнаруживается частичное увеличение глинистости разреза в северо-восточном (в сторону континента) направлении (район Мугринской антиклинали и др.), возрастает и его сидеритоносность. Все это позволяет говорить о втором максимуме сидеритообразования в лагунно-болотной зоне, обычно отделенной от первого зоной барово-дельтовых песчаных накоплений с анкеритами и доломитами.

Поступило  
8 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. В. Заричкий, Зап. геол. фак. Харьковск. унив., 13 (1956). <sup>2</sup> А. В. Македонов, Матер. 3-й Геол. конфер. Коми АССР, Сыктывкар, 1948. <sup>3</sup> А. В. Македонов, Конкремции воркутской угленосной свиты, Автореферат кандидатской диссертации, Воркута, 1954.

А. С. ЕСКИН

**БИОТИТОВЫЙ АВГИТИТ УШКАНЬИХ ОСТРОВОВ  
(ОЗЕРО БАЙКАЛ)**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 23 V 1958)

При изучении стратиграфии докембрийского осадочно-метаморфического комплекса Ушканьих островов на озере Байкал были обнаружены своеобразные породы кайнотипного облика и необычного состава. Их появление на фоне древних, значительно метаморфизованных пород нижнего протерозоя, слагающих Ушканьи острова, представляет определенный интерес.

Интересующие нас породы выходят в небольшом коренном обнажении на северо-западном берегу Большого Ушканьего острова. Форма залегания этого тела неизвестна; выход приурочен к пологому береговому уступу коренного цоколя террасы. Вмещающими породами являются мощные мраморы одного из горизонтов ( $M_x^4$ )<sup>(1)</sup> осадочно-метаморфического комплекса. Константы с вмещающими породами закрыты озерным аллювием. Видимая мощность выхода эфузива 5—6 м.

В обнажении рассматриваемые породы имеют внешне однородное строение. Это мелкозернистые, массивные, плотные породы темно-серого или черного цвета. В общей мелкозернистой массе видны отдельные мелкие (до 1,0 мм) кристаллы пироксена. Структура породы витропорфировая с элементами интерсертальной. Главной составной частью породы является стекловатая основная масса, имеющая в проходящем свете бурый цвет, в скрещенных николях изотропная. Показатель преломления стекла заметно выше показателя преломления канадского бальзами. Стекло составляет от 50 до 70 % объема породы. В этой однородной массе беспорядочно располагаются многочисленные фенокристаллы моноклинного пироксена размером от 0,05 до 1,1 мм. Форма фенокристаллов короткостолбчатая, таблитчатая, восьмиугольная или изометрическая. Часто наблюдаются хорошо выраженные зонарные кристаллы. В некоторых разрезах видна «структура песочных часов». Пироксен имеет следующие константы:  $c : N_g = 53^\circ$ ,  $+2 V = 56^\circ$ . В проходящем свете минерал слегка буроватый; в шлифах нормальной толщины плеохроизм не улавливается. Вторичные изменения у моноклинного пироксена не наблюдаются. По оптическим свойствам пироксен относится к титан-авгиту.

Основная стекловатая масса породы пронизана многочисленными очень тонкими пластинками зеленовато-бурового биотита. Последний имеет прямое погасание и интенсивный плеохроизм от густозеленовато-бурового (по  $N_v$ ) до зеленовато-бурового (по  $N_p$ ). Количество биотита в породе не превышает 5 %.

Оливин в породе образует небольшие изометрические фенокристаллы, почти нацело замещенные серпентином. Оливин приурочен к участкам породы, не содержащим моноклинного пироксена. В единичных случаях наблюдаются редкие, мелкие включения цеолитов, в частности анальцима.

Как показало изучение нескольких шлифов, порода в различных участках обнажения неоднородна. В одних местах она заметно обогащена моноклинным пироксеном, в других состоит из стекловатой массы с микролитами биотита. Химический анализ рассматриваемой породы приведен в табл. 1. Спектральный анализ, проведенный в лаборатории Института

Таблица 1\*

Оксиды	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	41,48	43,82	41,69	—	—
TiO <sub>2</sub>	2,17	2,53	Следы	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,96	10,31	14,85	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,23	5,66	10,39	—	—
FeO	7,33	9,44	5,43	—	—
MgO	11,22	10,56	9,84	—	—
CaO	10,16	9,85	11,20	—	—
MnO	0,18	0,14	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	1,22	3,86	3,71	—	—
K <sub>2</sub> O	1,94	1,66	1,05	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,34	0,42	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,18	0,82	1,06	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,88	—	—	—
Сумма	99,90	100,08	99,22	—	—

Числовые характеристики по А. Н. Заварицкому

<i>a</i>	7,5	10,1	9,6	8,1	7,1
<i>c</i>	5,5	1,5	5,0	4,0	6,5
<i>b</i>	38,4	39,2	38,7	35,7	32,6
<i>s</i>	48,6	49,2	46,7	52,2	53,8
<i>Q</i>	23,3	23,3	30,8	—15,8	—13,1
<i>f'</i>	30,2	33,3	35,8	29,6	33,8
<i>m'</i>	52,1	42,9	42,4	43,5	28,0
<i>c'</i>	17,7	23,6	21,8	26,6	38,0
<i>n</i>	63,6	77,9	55,1	80,6	78,4

\* 1 — авгитит, Ушканы острова, обр. 113 (аналитик Е.С. Шилова, ГИН АН СССР); 2 — лимбургит, Хилокская впадина, по И. В. Белову (1), 3 — лимбургит, озеро Далай-Нор (Монголия), по П. Венюкову (2), 4,5 — лимбургиты, оз. Киву (Центральная Африка), по Г. Розенбушу (6).

геологии Восточно-Сибирского филиала Академии наук СССР А. И. Кузнецовой, показал наряду с содержанием перечисленных выше элементов присутствие незначительных количеств Ca, Ni, Cu, V, Ga и Zr (сотые доли процента и следы). В количестве до десятых долей процента обнаружено присутствие стронция и хрома.

Определенное сходство химизма, минералогического состава и структуры позволяют отнести рассматриваемую породу к семейству лимбургитов и авгититов (4) и назвать ее биотитовым авгититом. Авгититы являются, как известно, относительно редкими горными породами. Значительные выходы подобных кайнотипных пород известны в ряде участков мезокайнозойских впадин оз. Далай-Нор в Монголии (2) и, особенно, в области Великого Африканского рифта (4,6). Развитие мезокайнозойских структур Восточной Африки и Восточной Сибири, обнаруживающих высокую степень родства (5), вероятно сопровождалось сходными магматическими проявлениями. Именно об этом, по-видимому, и свидетельствует найденный нами на Большом Ушканьем острове на Байкале биотитовый авгитит.

Институт геологии  
Восточно-Сибирского филиала Академии наук СССР

Поступило  
15 V 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. В. Белов, ДАН, 111, № 3 (1956). <sup>2</sup> П. Венюков, Зап. СПб. минерал. общ., 2 сер., 25 (1888). <sup>3</sup> А. С. Ескин, ДАН, 112, № 3 (1957). <sup>4</sup> А. Н. Заварицкий, Известные горные породы, Изд. АН СССР, 1955. <sup>5</sup> Е. В. Павловский, Изв. АН СССР, сер. геол., в. 5 (1948). <sup>6</sup> Г. Розенбуш, Описательная петрография, 1934.

В. В. КОРЧАГИН и В. М. ВИНОКУРОВ

**О ТАК НАЗЫВАЕМЫХ СИДЕРИТОВЫХ КОНКРЕЦИЯХ  
ИЗ НИЖНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ УЛЬЯНОВСКОГО ПОВОЛЖЬЯ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 VI 1958)

Характерной особенностью нижнемеловых отложений Ульяновского Поволжья является наличие в них многочисленных конкреционных стяжений, приуроченных к глинистым толщам готеривских, барремских и аптских отложений.

Указанные стяжения имеют различные размеры, форму и характер залегания. Размеры их варьируют от 7—10 см до 1,5—2 м. По форме среди них наблюдаются сферические и эллипсоидальные (караваеобразные) разности. По характеру залегания различаются конкреции, без видимой закономерности рассеянные в глинистых породах, и конкреции, сосредоточенные в более или менее выдержаные по простиранию прослои. Первые наблюдаются главным образом в готеривских и аптских отложениях. Вторые образуют три хорошо выдержаных прослоя в средней части баррема (в окрестностях г. Сенгилей эти прослои залегают на расстоянии 7, 11 и 15 м от кровли барремских отложений) до шести менее выдержаных прослоев, приуроченных к апту.

Цвет стяжений большей частью темный — темно-серый, темно-бурый, черный. Обычно они плотные, довольно прочные, нередко разбиты сетью многочисленных контракционных трещин, выполненных крупнокристаллическим кальцитом. Иногда по стенкам таких трещин наблюдаются секреционные выделения пирита. В центре стяжений часто встречаются раковины аммонитов.

Большинство исследователей, изучавших нижнемеловые отложения Ульяновского Поволжья (А. П. Павлов, Е. В. Милановский, Н. Т. Зонов, Н. Г. Коновалова, К. С. Березина, М. В. Панащатенко и многие другие) определяли все указанные стяжения как «сiderитовые конкреции», «глинисто-сiderитовые конкреции», «сiderитово-известковистые конкреции», «сферосидериты», «мергелевидные siderиты», «глинистые siderиты», «сiderитовые песчаники» и т. п. Перечень этих названий показывает, что по мнению всех упомянутых исследователей рассматриваемые стяжения представляют собой конкреции siderита с большей или меньшей примесью глинистого материала и кальцита.

Иной точки зрения придерживаются некоторые другие исследователи. По мнению В. И. Логиновой, например, конкреционные стяжения из готеривского яруса являются «глинисто-известковистыми». Е. А. Кржечковская считает, что выдержаные по простиранию прослои крупных конкреционных стяжений из барремского яруса представляют собою «мергели» или «глинистые известняки».

Такие противоречивые высказывания объясняются, по-видимому, значительными трудностями, с которыми сталкивались исследователи при необходимости различения пелитоморфного siderита и пелитоморфного кальцита.

Для решения этого вопроса авторами настоящей статьи были изучены конкреционные стяжения — как рассеянные в толще вмещающих пород, так и сосредоточенные в выдержаные по простиранию прослои из различных стратиграфических горизонтов нижнего мела. Изучение проводилось по методу, разработанному на кафедре минералогии Казанского государственного университета В. М. Винокуровым. Указанный метод заключается в определении средней удельной массовой магнитной восприимчивости образцов (в порошках). Этот метод опробован на минералах карбонатах типа сидерита, анкерита, родахрозита. Преимущество его перед другими известными методами состоит в том, что он позволяет быстро (5—10 мин.) и достаточно точно определить процент содержания магнитных ионов в образце (в нашем случае  $Fe^{2+}$ ) и рассчитать процент содержания карбонатов железа.

Результаты наших исследований сведены в табл. 1, в которой, кроме данных по магнитной удельной массовой восприимчивости  $\chi_m$ , показаны для сравнения также результаты химических анализов изученных образцов (аналитик — Э. А. Степанова).

Проведенными исследованиями было установлено:

1. Все конкреционные стяжения, без видимой закономерности рассеянные в толще вмещающих пород (образцы №№ 1, 2, 4, 5 и 6) независимо от их стратиграфической приуроченности, как это видно из табл. 1, почти не содержат в своем составе сидерита и представляют собой известково-глинистые стяжения.

2. Конкреционные стяжения, сосредоточенные в выдержаные по простиранию прослои и приуроченные к отложениям аптского яруса (образцы №№ 7 и 8), являются сферосидеритами с примесью кальцита и глины.

3. Конкреционные стяжения, также сосредоточенные в выдержаные по простиранию прослои и приуроченные к барремским отложениям (образцы №№ 3 и 9), представляют собою глинисто-известковистые конкреции с заметным содержанием анкерита. Сидерит в них отсутствует. Последнее помимо данных химических анализов подтверждается также термограммы, указанных образцов.

Установленная закономерность не является, по мнению авторов, чем-то неожиданным или необъяснимым. По данным Н. М. Страхова (1), при образовании сидеритовых конкреций в процессе диагенеза концентрация в них железа возрастает в 6—8 раз по сравнению с теми породами, в которых проходило их формирование.

Из этого следует, что большая масса весьма крупных конкреционных стяжений, рассеянных в глинистых толщах нижнего мела (в том случае, если

Таблица 1

№ образца	Место взятия образца	Геологический индекс	$\chi_m \cdot 10^6$	Нерастворимый в 10% HCl остаток, %	Содержание, вес. %					Пересчеты, %			
					$Fe_2O_3$	FeO	CaO	MgO	MnO	на $FeCO_3$	на $CaCO_3$	на $MgCO_3$	
1	Обнажение у д. Городищи	Cr <sub>1</sub> <sup>ht</sup>	1,5±0,03	7,95	0,93	0,76	42,63	1,56	0,18	1,23	76,08	3,26	
2	Обнажение у д. Половины	Cr <sub>1</sub> <sup>ht</sup>	0,8±0,02	6,77	1,05	0,45	42,57	1,51	0,20	0,72	75,98	3,15	
3	Обнажение севернее г. Ульяновска*	Cr <sub>1</sub> <sup>br</sup>	23,2±0,4	33,19	0,76	6,86	26,68	6,84	0,59	10,97	47,62	14,31	
4	Обнажение южнее г. Сенгелей	Cr <sub>1</sub> <sup>apt</sup>	1,4±0,03	7,44	1,47	0,46	44,9	следы	0,21	0,72	80,15	следы	
5	Обнажение юго-западнее г. Сенгелей	Cr <sub>1</sub> <sup>apt</sup>	2,2±0,04	16,6	3,02	0,57	41,17	следы	0,13	0,92	73,48	следы	
6	То же	Cr <sub>1</sub> <sup>apt</sup>	1,1±0,02	0,85	0,47	0,61	42,48	1,68	0,09	0,99	75,82	3,68	
7	То же*	Cr <sub>1</sub> <sup>apt</sup>	36,1±0,7	23,71	3,14	18,90	21,16	0,16	0,76	34,55	37,77	0,33	
8	То же*	Cr <sub>1</sub> <sup>apt</sup>	68,2±1,4	5,91	11,7	31,10	12,92	0,54	3,70	50,02	23,05	1,13	
9	То же*	Cr <sub>1</sub> <sup>br</sup>	12,4±0,2	33,44	2,06	4,91	26,10	5,54	0,56	7,90	46,58	11,58	

\* Конкреционные стяжения сосредоточены в выдержаные по простиранию прослои.

бы все они имели сидеритовый или анкеритовый состав), свидетельствовала бы о весьма значительных первичных концентрациях железа во всех указанных толщах и, следовательно, водах тех бассейнов, в которых они формировались. Трудно, однако, допустить, что во все время существования этих обширных бассейнов, охватывающих такой большой отрезок времени (от готерива до апта) в них существовала высокая концентрация железа.

Скорее всего значительное содержание железа в водах нижнемеловых бассейнов имело место лишь в определенные, сравнительно небольшие периоды их существования, характеризовавшиеся усиленным поступлением железа с размывавшихся континентов и сравнительно быстрой миграцией его в пределах указанных бассейнов. В течение этих периодов и формировались те слои глинистых осадков, в которых впоследствии образовались выдержаные по простирации прослои сидеритовых и анкеритовых конкреций.

Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что во всех изученных образцах сидеритовых и анкеритовых конкреций (см. табл. 1) наряду с повышенной концентрацией железа констатируются повышенные концентрации марганца, причем в тем больших количествах, чем выше концентрация железа. Это вполне согласуется с выводами Н. М. Страхова (1) об одновременных рудных концентрациях указанных элементов.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило  
1 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. М. Страхов, Зап. Всесоюзн. минерал. общ., № 2, 197 (1957).

ПЕТРОГРАФИЯ

В. П. РАХМАНОВ

**О ГИПЕРГЕННОМ МАГНЕТИТЕ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ  
ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ КУРСКОЙ МАГНИТНОЙ  
АНОМАЛИИ (КМА)**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 4 VI 1958)

При изучении полированных шлифов и штуфов богатых мартитовых руд, отобранных в северной части Гостищевского месторождения (Белгородский железорудный район КМА), нами был встречен магнетит, резко отличающийся по своим структурным особенностям от реликтового (метаморфогенного) магнетита в этих же рудах. По ряду признаков образовался он в гипергенных условиях, выделившись в восстановительной среде из слабокислых грунтовых растворов.

Богатые железные руды Гостищевского месторождения, как и всех других месторождений КМА, в подавляющем большинстве являются рудами коры выветривания (остаточными), образовавшимися в континентальных условиях на железистых кварцитах.

При формировании коры выветривания кварц растворялся и выносился из железистых кварцитов грунтовыми водами, железосодержащие силикатные минералы были разрушены и замещены гидроокислами железа, магнетит мартитизирован, и только гематит (железная слюдка) в коре выветривания не претерпел существенных изменений. Такая точка зрения на образование остаточных богатых железных руд КМА разделяется рядом исследователей (1, 5, 7, 8, 11) этого железорудного бассейна.

Рудные залежи в пределах Гостищевского месторождения располагаются в самых верхних горизонтах круто падающих пластов железистых кварцитов и, плащеобразно (с неровной карманообразной подошвой) покрываю-  
ая эти кварциты, вытягиваются по простирианию железорудной формации (железистых кварцитов) с северо-запада на юго-восток на несколько километров. Богатые железные руды перекрыты в северной части месторождения толщей осадочных пород палеозойского и мезо-кайнозойского возрастов мощностью от 416 до 485 м. В основании осадочной толщи иногда наблюдаются переотложенные, конгломерато-брекчиевидные гематитовые руды, залегающие непосредственно на богатых железных рудах коры выветривания.

Остаточные железные руды в изученной части Гостищевского месторождения представлены как плотными, так и слабо уплотненными (пористыми) и рыхлыми разностями. В районе с. Крюково мощность богатых железных руд, пройденных скважинами №№ 228 и 229, колеблется от 190 до 240 м; ширина рудной залежи 450—500 м.

Преобладающей текстурой руд является полосчатая, унаследованная от железистых кварцитов, но в отдельных тектонических зонах наблюдаются текстуры разлома, брекчиеевые и брекчиевидные.

На всех железорудных месторождениях КМА в коре выветривания, развитой на железистых кварцитах, наблюдается вертикальная зональность. Каждая зона характеризуется развитием определенного комплекса минералов, указывающего на постепенное затухание процессов выветривания и окисления с глубиной.

Сверху вниз могут быть выделены следующие зоны: 1. Зона богатых остаточных гематитовых руд. 2. Зона окисленных (мартитизированных) и слабо выщелоченных железистых кварцитов. 3. Зона свежих (неокисленных) железистых кварцитов.

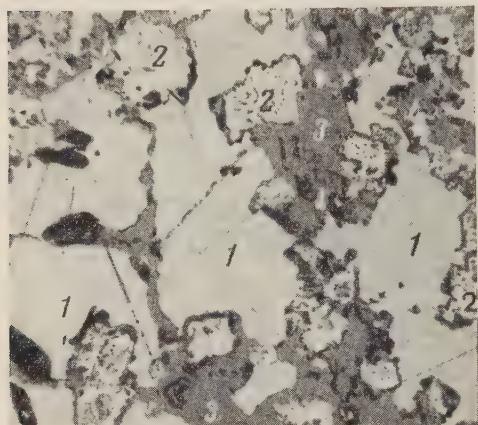


Рис. 1. Мартитовые зерна (2) в магнетито-сiderитовом цементе (1 — магнетит, 3 — сидерит). Полированный шлиф. 85 ×

Во вторую минеральную ассоциацию входят минералы, образовавшиеся при формировании коры выветривания на железистых кварцитах в условиях выщелачивания и окисления. Главным из них является мартит. К второстепенным относятся гидрогёйтит, гётит, рыхлый порошковатый гематит, гидрогематит, железный блеск (перистые чешуйки), мартитизированные пластинки мушкетовита и маршалит.

Третья минеральная ассоциация сформировалась после перекрытия рудных тел морскими палеозойскими и мезозойскими осадками, когда произошла смена окислительных условий на восстановительные и из грунтовых растворов, пропитывавших рудные тела, произошло выделение сидерита, магнетита (гипергенного), железистых хлоритов, марказита и пирита, которые замещали и цементировали все ранее образовавшиеся минералы в профиле коры выветривания.

В исследованных образцах богатых руд коры выветривания, взятых в северной части Гостищевского месторождения (скважина № 228), метаморфогенные магнетит и мушкетовит почти нацело замещаются мартитом, с образованием петельчатых, сетчатых и реже краевых каемок структур замещения. Зерна мартита в шлифах имеют срезы в виде многоугольников (четырехугольников, шестиугольников и т. п.), размер которых различен и колеблется от 0,025 до 0,1 мм. Под действием поверхностных растворов мартит разрушался (гидратировался) и в зоне застойных грунтовых вод, имевших восстановительный характер от обилия разлагавшейся органики

В самой верхней зоне коры выветривания Гостищевского месторождения среди богатых гематитовых руд и был обнаружен гипергенный магнетит (район с. Крюково, скважина № 228, глубина 479,00—500,00 м).

В остаточных богатых рудах этого района отчетливо различаются следующие минеральные ассоциации.

К первой относятся минералы метаморфогенные, сохранившиеся в рудах в виде реликтов; это прежде всего магнетит и мушкетовит, а также корродированные зерна кварца и почти не затронутые процессами выветривания пластинки железного блеска. Силикатные минералы в этой зоне, как правило, не сохраняются.



Рис. 2. Магнетитовый прожилок (1) в магнетитовой (2) руде (3 — сидерит). Полированный шлиф. 40×

при достаточно высоком парциальном давлении углекислоты в растворах, замещался сидеритом, при этом в анишлифах наблюдаются различные коррозионные структуры (реликтовые, скелетные и т. д.).

В этих же остаточных рудах при изучении полированных шлифов нами был обнаружен совершенно не окисленный магнетит, который цементирует отдельные рудные обломки и мартитизированные зерна метаморфогенного магнетита (рис. 1), выполняет отдельные поры и трещинки (как секущие, так и послойные) в руде, образуя при этом прожилки (рис. 2), и часто в виде

группных (по сравнению с зернами мартита) хорошо ограниченных

кристаллов октаэдрического об-

раза выделяется по стенкам

щелей и полостей. В шлифах

часто наблюдаются отдельные

идиоморфные его кристаллы в

сидеритовом цементе (рис. 3).

Вслед за магнетитом (гипергенным), а иногда, по-видимому, и

одновременно с ним кристалли-

ровался и сидерит (а также же-

лезистые хлориты, марказит и

тирит), который является глав-

ным цементирующим минералом

магнетитовых рудах; изредка

также трещинки и каверны в них

открыты ромбоздрическими оран-

жево-желтыми кристаллами си-

дерита размером до 3—4 мм.

Микроскопические и лабора-

торные исследования гипергено-

го магнетита показали, что минерал имеет отражательную способность от 20,2

до 20,8% (при длине световой волны  $\lambda = 589 \text{ м} \mu$ ), в среднем 20,4%\*; цвет его

в отраженном свете светло-серый с характерным светло-коричневым оттен-  
ком, особенно хорошо заметным в присутствии гематита и гидрогётита.

Минерал изотропный, внутренние рефлексы отсутствуют, сильно магнитен,

вердость 5—6, цвет порошка и черты черный. Под бинокуляром наблюда-  
ется как отдельные кристаллы размером 0,1—0,5 мм, так и агрегаты срос-  
шихся кристаллов гипергенно-магнетита октаэдрической формы; плоскости

ограничения кристаллов иногда имеют синеватую побежалость; зернистые скопления и отдельные минеральные зерна на сколах имеют рако-  
видный излом, в косом свете они обычно смоляно-черного цвета с металличес-  
ким блеском. Деба-грамма минерала, полученная в рентгеноструктурной

лаборатории ИГЕМ АН СССР, показала наличие у него шпинелевой решет-  
ки, соответствующей магнетиту.

В результате травления гипергенного магнетита в анишлифах парами

концентрированной соляной кислоты выявилась зональная внутренняя

структура его кристаллов, в то время как при травлении полированных

резов зерен метаморфогенного магнетита такая зональность не обнаружи-  
вается.

Таким образом, в остаточных железных рудах КМА существует два чет-  
ких парагенетических ряда минералов, образовавшихся в разных физико-

химических условиях: в окислительной среде, когда метаморфогенный маг-  
нетит замещался мартитом, и в восстановительной,— когда выделился ги-  
пергенный магнетит, сидерит, железистые хлориты и сульфиды железа.

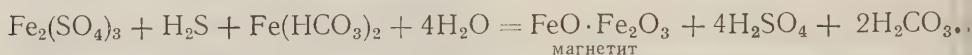
Экспериментальные исследования А. В. Казакова (2) с сотр. свидетель-



Рис. 3. Идиоморфный кристалл магнетита (1) среди сидерита (3) (2 — мартит). Полированный шлиф. 165  $\times$

\* Средний показатель отражения был получен по результатам семи измерений, проведенных на микротометре Берека.

ствуют об осаждении сидеритов из растворов в условиях нормального атмосферного давления и низкой температуры, при  $\text{pH}$  6,2 — 7,0 и  $Eh$  от + 120,8 до 240 мв. Кристаллизация гипергенного магнетита, встреченного на Гостищевском месторождении, также, по-видимому, происходила при близких указанным значениям  $\text{pH}$  и  $Eh$ , так как магнетит в этих рудах тесно ассоциирует с сидеритом. Восстановительная обстановка здесь была обусловлена насыщением исходящих водных растворов при их прохождении через осадочную надрудную толщу, большим количеством разлагающихся органических частиц, содержащихся в каменноугольных и юрских отложениях. Осаждение гипергенного магнетита (и генетически связанного с ним сидерита) происходило, по всей вероятности, в слабокислой и восстановительной водной среде, при взаимодействии сульфатных и бикарбонатных соединений железа с сероводородом и углекислым газом. Одна из возможных реакций образования магнетита (14) может быть представлена в следующем виде:



Как в нашей стране, так и за рубежом ряд авторов (3, 4, 6, 9, 10, 12-14) указывают в своих работах на случаи образования магнетита в железорудных месторождениях из поверхностных растворов в условиях низких температуры и давления.

Магнетит, обнаруженный в остаточных богатых железных рудах на Гостищевском месторождении, подтверждает существование в природе магнетитов не только гипогенного, но и гипергенного происхождения.

Совет по изучению производительных сил  
Академии наук СССР

Поступило  
26 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Гинзбург, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12 (1957). <sup>2</sup> А. В. Казаков и др., Тр. ГИН, в. 152, геол. сер. (№ 64), 59 (1957). <sup>3</sup> М. И. Калганов, Тр. ГИН, в. 67, сер. рудн. месторожд. (№ 6), 256 (1942). <sup>4</sup> М. И. Калганов, Промышл. ресурсы Кабард. АССР, Изд. АН СССР, 1946, стр. 156. <sup>5</sup> М. И. Калганов, Железорудный бассейн Курской магнитной аномалии, Изд. АН СССР, 1955. <sup>6</sup> Б. П. Кротов, ДАН 26, № 8 (1940). <sup>7</sup> И. А. Русинович, Разв. и охрана недр, № 2, 1 (1958). <sup>8</sup> Н. И. Святальский, Железные руды КМА, Воронеж, 1933. <sup>9</sup> Д. П. Сердюченко, Тр. ГИН, в. 140, сер. минерал. и геохим. (№ 14) (1953). <sup>10</sup> С. И. Талдыкин, Сов. геол. сборн., 25, 85 (1947). <sup>11</sup> С. И. Чайкин, Разв. и охрана недр, № 3, 1 (1958). <sup>12</sup> А. Л. Яницкий, Тр. ГИН, в. 67, сер. рудн. месторожд. (№ 6), 300 (1942). <sup>13</sup> Г. Вегг, Zs. f. grakt. Geol., N. 3, 47 (1939). <sup>14</sup> K. Sprigoff, Econ. Geol., 33, № 8, 818 (1938).

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Л. И. ВИГОРОВ

**ОСОБЕННОСТИ КАТАЛАЗЫ ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ**

(Представлено академиком И. В. Тюриным 9 VI 1958)

В последние годы появился ряд работ, в которых предлагается оценивать плодородие почв по активности их ферментов<sup>(1-4)</sup>, но есть и указания, что активность ферментов не отражает степени плодородия почв<sup>(5-7)</sup>. Возможно, что положительные корреляции имеют место не для всех почв, и для различных почв показателями плодородия могут быть различные ферменты. Из почвенных ферментов наиболее быстро определяется активность катализы, и поэтому она считается удобным индикатором почвенного плодородия<sup>(8)</sup>.

В наших опытах изучалась каталазная активность серой подзолистой и темноцветной дерновоподзолистой почв, охарактеризованных ранее<sup>(9)</sup>. Обе разности почв расположены на одном склоне и резко отличаются по содержанию гумуса (3,4 и 11,7%) и плодородию, оцениваемому по величине урожая культурных растений полевого севооборота.

Поскольку каталаза является ферропротеином, не способным к перемещению в студеневидных массах, какими является преобладающая часть гуминовых веществ почвы, естественно ожидать, что наибольшая каталазная активность будет наблюдаться в верхних горизонтах почвы, где сосредоточены микробы и органические остатки, содержащие этот фермент. В табл. 1 приведены данные по распределению каталазы по профилю обеих разностей подзолистых почв и данные о содержании общего азота, характеризующего богатство почвенных горизонтов органическим веществом.

Следует отметить, что у обеих почв с глубины 25—30 см начинаются горизонты, содержащие мало гумуса и представленные бурой или красной глиной.

Несмотря на то что содержание азота (и гумуса) в пахотном слое темноцветной почвы в несколько раз выше, чем у серой разности, активность каталазы оказалась довольно сходной. Поэтому каталазный показатель при его обычном способе определения не может быть индикатором плодородия изученных подзолистых почв, особенно если учесть его изменчивость в течение вегетационного периода. Высокая каталазная активность наблюдается у серой подзолистой почвы в глубоких горизонтах, для которых обычно указывается совершенно незначительное содержание почвенных микробиорганизмов<sup>(10, 11)</sup>. Совершенно неплодородная плотная бурая глина на глубине 40—50 см обнаруживает более 50% каталазной активности по отношению к активности верхнего горизонта. Это приводит к предположению

Таблица 1

Каталазная активность (в мл  $O_2$ , выделенного 10 г спелой почвы за 5 мин. из 10 мл 1%  $H_2O_2$  при 20°) и содержание азота (в мг-%) в подзолистых почвах

Горизонт, см	Серая почва		Темноцветная почва	
	$O_2$	N	$O_2$	N
0—10	15,8	108	16,0	656
10—20	15,5	138	18,7	672
20—30	10,9	88	12,4	504
30—40	9,5	64	3,8	261
40—50	9,0	50	1,5	89

о неферментном разложении перекиси водорода почвой глубинных горизонтов. Более плодородная почва сохраняет на этой глубине не более 10% активности верхнего горизонта.

При определении почвенных ферментов учитывается общая активность ферментных систем живых микробов почвы, активность их спор, активность ферментов отмерших клеток микробов и растительных и животных остатков, попадающих в почву. Для выяснения природы каталазных систем почвы была изучена их термостабильность, кислотоустойчивость и устойчивость к высушиванию. При изучении термостабильности каталазы навеска почвы

Таблица 2  
Каталазная активность подзолистых почв

Вариант	Разложено $H_2O_2$ , мг	Выделено $O_2$ , мл
Серая почва		
Контроль	68	11
После кипячения	44	8
Темноцветная почва		
Контроль	91	14
После кипячения	48	6

делялось количество  $O_2$  (мл), выделенного 10 г почвы за 5 мин. при 20° из 10 мл 1%  $H_2O_2$  (газометрия). Полученные данные приведены в табл. 2 и 3.

На основании полученных данных может быть рассчитано относительное количество форм катализаторов, разлагающих перекись водорода и обладающих разной устойчивостью к температурному воздействию.

Как следует из полученных данных, термостабильная катализическая система составляет половину от общей каталазной активности темноцветной подзолистой почвы и около двух третей у серой разности почвы. Естественно, что эта часть каталазной активности не может быть связана лишь с бисгентиной каталазой почвы. При этом активность термолабильной каталазы обнаруживает известную корреляцию с плодородием почвы, поскольку у богатой гумусом темноцветной разности ее количество выше, чем у почвы, более бедной органическим веществом. Однако полной пропорциональности не наблюдается, так как в почве, содержащей в четыре раза больше гумуса, активность термолабильного фермента увеличивается лишь в полтора-два раза по сравнению с почвой, бедной перегноем.

Изучение особенностей почвенной каталазы при подкислении среды показало, что часть почвенной каталазы отличается от фитокатализы кислотоустойчивостью, и в интервале pH 3—4 (т. е. когда каталаза растений полностью инактивируется) у почвы сохраняется 10—15% исходной катализической активности.

Неодинакова и устойчивость каталазных систем почвы и растения к высушиванию. Сравнение остаточной каталазной активности в 15-дневных проростках пшеницы и в темноцветной почве, осторожно высушивавшихся в течение суток при 25—30°, показало, что в растениях сохраняется около 40% исходной активности, а в почве около 80%.

Возможны две причины необычной термостабильности почвенной каталазы. При разложении  $H_2O_2$  почвой часть катализического действия может быть обвязана каталазе спор почвенных бактерий и, возможно, актиномицетов и плесеней. Высокая устойчивость спор к термическим воздействиям

(10 г), взятой из пахотного слоя, кипятилась в течение 5 мин. в 25—30 мл воды, объемы и температура супензий выравнивались с контрольной некипяченой пробой, после чего определялась общая и остаточная каталазная активность. Определения активности фермента проведены в двух опытах. В одном случае устанавливалось количество  $H_2O_2$  (мг), разложенной 10 г почвы за 10 мин. при 20° из 100 мг исходной перекиси водорода (перманганатометрия). Во втором опыте опре-

Таблица 3

Термостабильность «катализы» подзолистых почв (в процентах от общей активности)

Форма катализатора	Серая почва	Темноцветная почва
Термостабильная	64; 73	53; 42
Термолабильная	36; 27	47; 58

бщеизвестна. Сосредоточение большого количества спор почвенных микробиогрупп в исследованных подзолистых почвах обнаруживается при использовании методов дифференциальной окраски (12, 13).

Другой частью термостабильной системы могут являться неферментные катализаторы почвы, именно металлосодержащие минералы и металлоорганические соединения почвы. Эти «псевдокатализы» имитируют действие фермента каталазы. Следует отметить, что подзолистые почвы Урала богаты минералами, содержащими железо, а исследованные нами образцы почв содержали также большое количество хрома. В настоящее время известно большое количество искусственных моделей ферментов, воспроизводящих арбоксилазное (14), липазное (15) или фосфатазное (16) действие. Неоднократно отмечалось существование металлосодержащих систем, катализирующих расщепление перекиси водорода иногда со скоростями не уступающими действию чистых препаратов каталазы (17). Изучение действия соединений железа и марганца на  $H_2O_2$  показывает, что многие из них, например  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $FeCO_3$ ,  $Mn(OH)_2$ , производят энергичное разложение перекиси. Соединения закисного железа констатированы в глубоких слоях почвы, а их нахождение в верхних горизонтах может быть связано с микроструктурными элементами почвы, в которых отсутствует кислород, что обуславливает существование в этих слоях облигатных анаэробов, типа паслянокислых бацилл. Кроме того, в почве возможно существование других, например органоминеральных, соединений железа и марганца, входящих в состав гумуса и обладающих еще более высокой псевдокатализной активностью.

Таким образом, термостабильная «катализы» почвы может иметь как поровую, так и неферментную природу. В менее плодородной серой почве большее количество термостабильных катализаторов связано или с большим количеством спор или, скорее, с большим содержанием неферментных катализаторов. Можно предполагать, что частичный неферментный катализ может иметь место в почве и для ряда других реакций, например для окиссации азота и превращений  $NH_4 \rightleftharpoons NO_3$  (18).

Микроскопическое изучение разложения  $H_2O_2$  крупинками почв показало резкую неоднородность их катализитического действия. В то время как дни гумусовые частицы совершенно неактивны или обнаруживают слабое расщепление перекиси, другие частицы (или другие участки той же частицы) бурно разлагают перекись. Это свидетельствует о неодинаковом распределении микробов, или «псевдокатализ», даже в пределах одного почвенного комочка. При этом частицы каштаново-черной окраски, особенно энергично разлагающие перекись водорода, постепенно становятся светло-желтыми, и с завершением этого изменения цвета внезапно прекращается и реакция. Характерно, что часть почвенных минералов песка, отмытого из исследованных почв, производит бурное разложение перекиси даже в присутствии 10% раствора  $H_2SO_4$ . Особенно много песчинок с псевдокатализным действием находится во фракции песка, сепарируемой магнитом. Активные частицы сохраняются при автоклавной обработке и при озолении почвы, хотя общая катализитическая активность почвы при этом резко снижается.

Минералогический анализ песка, выделенного из изученных почв, показал, что минералы магнитной фракции, составляющей 2,5% песка, представлены магнетитом, а электромагнитная фракция (27% песка) состоит из минералов группы пироксенов, амфиболов, хромшипелидов и небольшого количества гидроокислов железа, гематита и лимонита. В пределах этих минералов и находятся соединения, имитирующие каталазное действие почв.

Таким образом, катализаторы подзолистых почв, обуславливающие разложение перекиси водорода, являются в значительной части термостабильными, и 50—75% их активности связано с каталазой спор или неферментными соединениями почвы, имитирующими каталазное действие («псевдокатализы»).

Поэтому общая «катализная» активность подзолистых почв не может быть мерилом их плодородия, которое более пропорционально количеству термолабильной каталазы.

Уральский лесотехнический институт  
г. Свердловск

Поступило  
5 IV 1958

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ф. В. Купревич, ДАН, 79, 863 (1951). <sup>2</sup> С. М. Маштаков, Т. Н. Кулаковская, С. М. Гольдина, ДАН, 98, 141 (1954). <sup>3</sup> П. А. Власюк, К. М. Добротворская, С. А. Гордиенко, Докл. ВАСХНИЛ, № 8, 28 (1956).  
<sup>4</sup> Е. Гофман, РЖБиол., № 13, 53486 (1956). <sup>5</sup> Я. Дробник, Л. Сейферт, РЖБиол., № 6, 21583 (1956). <sup>6</sup> Г. Г. Кепф, РЖБиол., № 13, 53485 (1956).  
<sup>7</sup> Я. Дробник, Почвоведение, № 12, 62 (1957). <sup>8</sup> А. В. Барановская, Почвоведение, № 11, 41 (1954). <sup>9</sup> Л. И. Вигоров, Агробиология, № 5, 93 (1955). <sup>10</sup> М. В. Федоров, В. И. Смирнова, Изв. Тимирязевской с.-х. акад., 3, 133 (1953).  
<sup>11</sup> А. С. Разумов, Н. П. Ремезов, Дневник Всесоюзн. съезда ботаников, 1928.  
<sup>12</sup> Е. Новель, РЖБиол., № 17, 71063 (1956). <sup>13</sup> В. Л. Омелянский, Практическое руководство по микробиологии, Изд. АН СССР, 1940. <sup>14</sup> Сборн. Ферменты, Изд. АН СССР, 1940. <sup>15</sup> W. Langenbeck, Die organischen Katalysatoren, Berlin, 1935.  
<sup>16</sup> Е. Баман, Ф. Фишлер, Г. Трапман, РЖБиохим., № 14, 13309 (1956).  
<sup>17</sup> Л. И. Вигоров, Биохимия, 20, 3 (1955). <sup>18</sup> А. Курганский, Химиз. соц. землед., № 7—8, 221 (1936).

Я. А. ВИННИКОВ

ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЦЕПТОРНЫХ СТРУКТУР  
(СЛУХОВЫХ ПЯТЕН И ГРЕБЕШКОВ) ВЕСТИБУЛЯРНОЙ ЧАСТИ  
ЛАБИРИНТА МЛЕКОПИТАЮЩИХ \*

(Представлено академиком Л. А. Орбели 24 V 1958)

В серии предыдущих работ (1-7), посвященных кортиеву органу, было зучено наличие и распределение ряда химически активных веществ, в совокупности в той или другой степени обуславливающих обмен веществ энергетику волосковых, т. е. рецепторных, и вспомогательных клеток кортиева органа и нейронов 8-го ганглия. Эти вещества были исследованы в элементах органа животных, как находящихся в состоянии относительного покоя, так и подвергшихся определенным звуковым воздействиям. В настоящем сообщении излагаются суммарные результаты гистохимических исследований слуховых пятен и гребешков, т. е. рецепторных структур вестибулярной части внутреннего уха. Как известно, эта часть амиринта — преддверие — состоит из утикулярной и саккулярной полостей (где расположены слуховые пятна), трех ампул (где расположены гребешки), полукружных каналов и вестибулярного ганглия. В совокупности эти структуры выполняют функцию органа равновесия.

Всего было проведено 7 серий исследований на 160 животных (морские винки, кролики, кошки) из расчета около 20 животных на каждую серию. Исследованные животные находились в состоянии относительного покоя. После обезглавливания животного внутреннее ухо в течение 5—6 мин. обождалось от костного футляра. В I серии преддверие фиксировалось и обрабатывалось по Шабадашу и PAS-реакцией на гликоген; во II серии преддверие обрабатывалось на специфическую ацетилхолинэстеразу (АЦХЭ) и неспецифическую холинэстеразу (ХЭ) по Келле и Фридленвальду, а также о Жеребцову; в III и IV сериях — на кислую (КФ) и щелочную (ЩФ) осфатазы по Гомори; в V серии — на рибонуклеиновую и дезоксирибонуклеиновую кислоты (РНК и ДНК) по Фельгену, Браше и, главным образом, при помощи галлоцианина по Эйнерсону, с контролем применением криогаллической рибонуклеазы; в VI серии лабиринт обрабатывался на сукцинегидразу (СДГ) по Шелтону и Шнейдеру; в VII серии — на цитохромомоксизазу (ЦХО) по Муг. Материал изучался на тотальных препаратах, охватывающих целиком слуховые пятна и гребешки ампул. Часть материаларезалась на серии.

Прижизненные наблюдения позволяют отчетливо рассмотреть структуру преддверия лабиринта. Его однослойный плоский эпителий располагается на соединительной ткани подстилке. Элементы эпителия имеют полигональную форму и отделены друг от друга межклеточными границами. В центре их прозрачной цитоплазмы располагается округлое ядро. В подлежащей соединительной ткани бросается в глаза своеобразный характер распределения кровеносных сосудов. В соединительной ткани располагаются также хроматофоры, образующие густые скопления в области крыши ампул и слуховых пятен у морских свинок и взрослых кроликов — неальбиносов. Эпителий и соединительная ткань преддверия лабиринта не обнаруживают наличия гликогена, специфической АЦХЭ, ЩФ и КФ, СДГ и ЦХО. Правда, значительная активность ЩФ обнаруживается в эндотелии сосудов преддверия. Отмечается обычное распределение ДНК и РНК как эпителиальных клетках, так и в подлежащей соединительной ткани.

\* Работа выполнена при участии Л. К. Титовой.

Оба слуховых пятна хорошо просматриваются, в особенности при вскрытии крыше преддверия. У кошечки обнаруживается небольшое по своим размерам добавочное слуховое пятно. Поверхность слуховых пятен покрыта равномерным слоем отолитов. Отолиты тесно прилегают друг к другу, накладываясь в два-три ряда. Они имеют форму шестигранных удлиненных кристаллов. Отолиты располагаются на так называемой отолитовой мембране, которая, в свою очередь, поддерживается вершинами чувствительных волосков рецепторных клеток. Иногда удается рассмотреть нежную фибрillлярную структуру прозрачной отолитовой мембраны, которая делается несколько более отчетливой после обработки по Шабадашу или PAS-реакцией (8). При этом также окрашиваются в розовый цвет и отолиты, которые, по-видимому, имеют оболочку, содержащую полисахариды.

Волосковые клетки слуховых пятен имеют вид правильных, округлых шестигранных призм, отделенных друг от друга межклеточными границами. Их круглое ядро занимает центральное положение. Цитоплазма слегка вакуолизирована. Апикальная вершина несет короткий чувствительный волосок, который имеет форму тонкой усеченной пирамиды. Расширенное основание волоска состоит из большого числа нитей, склеенных между собой. На вершине волосков, как указывалось, располагается отолитовая мембрана с отолитами.

Призматические поддерживающие клетки, расположенные под волосковыми, отличаются более вакуолизированной цитоплазмой и овальным ядром. Их межклеточные границы неотчетливы. По краям слухового пятна опорные клетки, образующие пограничную зону, непосредственно переходят в эпителиальную выстилку просвета лабиринта.

Обработка на гликоген обнаруживает его наличие в диффузной форме в рецепторных элементах слуховых пятен. В подлежащих опорных клетках он, по-видимому, отсутствует. Напротив, в опорных элементах пограничной зоны он накапливается в виде гранул, переполняющих все тело клетки.

Активность ЩФ удается отметить в цитоплазме и в волосках рецепторных клеток на всем протяжении слуховых пятен. Фермент диффузно концентрируется в цитоплазме. При удлиненных сроках инкубации ЩФ обнаруживается и в ядрах. ЩФ имеется также в опорных клетках, в особенности в районе пограничной зоны. Напротив, КФ отсутствует как в волосковых, так и в опорных клетках. Зато она обнаруживает поразительно высокую активность в нервных волокнах и терминальных окончаниях вестибулярного нерва. Благодаря этому обстоятельству хорошо прослеживаются структуры синапсов, расположенных на основании рецепторных элементов. Синаптические окончания имеют характер сложных корзинчатых переплетов, охватывающих одновременно, по-видимому, целые группы волосковых клеток (рис. 1).

Распределение ДНК и РНК в слуховых пятнах также весьма характерно. ДНК в ядрах волосковых клеток сравнительно немного, РНК в ядре имеется только в ядрышке. Цитоплазма отличается богатством РНК, которая в виде мелких гранул распределяется по всей эндоплазме. ДНК в ядрах опорных элементов отличается обычным характером распределения. Что касается до РНК, то ее содержание в цитоплазме этих элементов довольно велико, в особенности в пограничной зоне.

Рис. 1. Распределение КФ в слуховом пятне лабиринта молодой кошки. Тотальный препарат. Об. 40, ок. 7×

Рис. 2. Распределение АЦХЭ в слуховом пятне лабиринта молодой кошки. Тотальный препарат. Лупное увеличение

Рис. 3. а — Распределение АЦХЭ в гребешке и добавочном слуховом пятне (справа) лабиринта и ХЭ в полулунонной пластинке ампулы молодой кошки. Тотальный препарат. Лупное увеличение. б — Полулуночная пластинка морской свинки на поперечном срезе. Слева волосковые клетки. Осмиева фиксация. Железный гематоксилин. Об. 40, ок. 7×

Рис. 4. а — КФ в невронах вестибулярного ганглия кошки, б — СДГ в невронах вестибулярного ганглия морской свинки, в — АЦХЭ в невронах вестибулярного ганглия кролика. Тотальный препарат. Об. 40, ок. 7×



Рис. 1



Рис. 2



Рис. 3

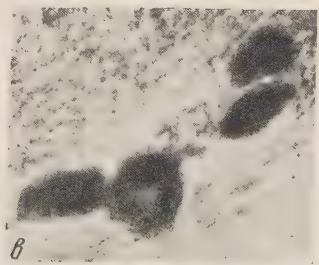
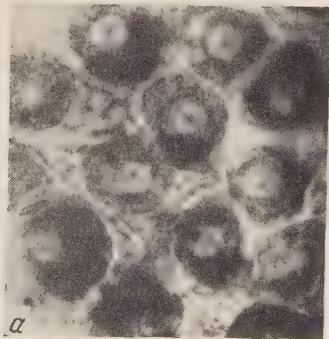
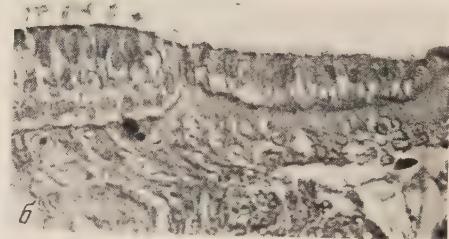


Рис. 4



В слуховых пятнах, в зоне, соответствующей основанию слуховых клеток, где располагаются синапсы вестибулярных волокон, обнаруживается высокая активность специфической АЦХЭ (рис. 2). Ее распределение, совпадающее с распределением синаптического аппарата, придает пятнам отчетливые черно-коричневые очертания. Также весьма высокая активность специфической АЦХЭ обнаруживается у кошек в добавочном слуховом пятне (рис. 3 а), расположенным в утикулярной полости. Неспецифическая ХЭ мало активна.

СДГ обнаруживает большую активность в волосковых клетках и несколько более слабую активность в опорных клетках слуховых пятен. В волосковых клетках этот фермент равномерно распределен по всей цитоплазме, оставляя свободным только участок, занятый ядром. В опорных элементах СДГ в цитоплазме меньше; однако ее активность значительно возрастает в цитоплазме опорных элементов пограничной зоны, которые вообще отличаются высокой концентрацией СДГ. Этот фермент обнаруживается также и в добавочном слуховом пятне у кошек. Следует указать, что одновременно с СДГ в волосковых клетках слуховых пятен обнаруживает высокую активность другой исследованный нами окислительный фермент — ЦХО, диффузно пропитывающий тело волосковой клетки, проникая даже в чувствительные волоски. В ядре ЦХО отсутствует. Иногда она наблюдается в виде мелких гранул. В опорных элементах, в том числе и в пограничной зоне, ее концентрация невелика. Весьма высокая активность ЦХО наблюдается в неврилумне нервных волокон периферического отрезка вестибулярного нерва, подстилающих слуховое пятно. Фермент также имеется и в синапсах.

Прижизненные наблюдения над ампулами показывают, что они представляют собой прозрачные полые округлые образования, которые с одной стороны (проксимальной) связаны с утикулярной полостью, а с другой (дистальной) переходят в полукружные каналы. На дне ампул, на равном расстоянии от места их перехода в соседние полости, располагается поперечная валикообразная перегородка — криста, или гребешок, с округлой узкой вершиной, которая вдается внутрь полости ампулы (рис. 3 а). Вершина криста покрыта рецепторными волосковыми клетками, которые по бокам валика, резко обрываясь, переходят в плоский эпителий выстилки ампулы. Над рецепторными клетками криста возвышается в виде перпендикуляра прозрачная студенистая купула. Она пронизана, как это удается видеть при помощи фазово-контрастной микроскопии, чувствительными волосками, идущими параллельно друг другу, благодаря чему купула имеет исчерченный вид.

Рецепторные клетки кристы отделены друг от друга клеточными границами и имеют цилиндрическую форму. Они отличаются округлым ядром и слабо вакуолизированной цитоплазмой. На их апикальной поверхности располагается длинный чувствительный волосок, входящий, как указывалось, в состав купулы. Опорные клетки отличаются более вытянутой, призматической формой и меньшими размерами ядер. Как рецепторные, так и опорные клетки содержат гликоген, главным образом располагающийся в цитоплазме в виде гранул. В волосковых и опорных клетках удается отметить высокую активность ЩФ. Ее концентрация обнаруживается также и в чувствительных волосках. КФ отсутствует как в рецепторных, так и в опорных клетках. Зато ее активность очень высока в нервных волокнах и в их окончаниях, благодаря чему удается четко рассмотреть синапсы вестибулярного нерва, расположенные на основании волосковых клеток, между опорными. В этой же области следует отметить также весьма высокую активность специфической АЦХЭ, которая располагается в виде черно-коричневого слоя в области синапсов (рис. 3 а). Неспецифическая ХЭ мало активна.

Волосковые клетки отличаются высокой концентрацией ДНК в ядрах и РНК в цитоплазме. РНК распределяется в виде мельчайших гранул. В опорных клетках ДНК и РНК отличаются меньшей концентрацией.

Рецепторные элементы кристы отличаются высокой активностью как СДГ, так и ЦХО. В опорных элементах активность этих ферментов несколько слабее. Следует отметить также особенно высокую активность ЦХС в нервных волокнах и синапсах кристы.

На концах каждой кристы, где они непосредственно примыкают к стенке ампулы, располагаются две так называемые полуулунные пластинки (рис. 3 б). Они представляют собой очерченные в виде полуулуний площадки, состоящие из высокого цилиндрического эпителия, который, резко обрываясь, переходит в эпителий ампулы. Прижизненные наблюдения обнаруживают вакуолизированную цитоплазму и овальные ядра этих элементов, расположенные на одном уровне. Цитоплазма особенно вакуолизирована в базальной части. Клетки весьма богаты гранулярным гликогеном. В них удается отметить высокую активность ЩФ и слабую активность КФ. Их ядро и цитоплазма отличаются необыкновенным богатством ДНК и РНК. Наконец, они отличаются также высокой активностью неспецифической ХЭ (рис. 3 а), ЦХО и СДГ, в особенности у кошек. Практически при любой из примененных обработок эти участки ампул резко выделяются на обоих концах кристы. Изложенное позволяет рассматривать полуулунные пластинки в качестве своеобразного энергетического депо ампул, по-видимому обслуживающих работу рецепторных элементов кристы.

Нейроны вестибулярного ганглия представляют собой биполярные клетки гигантских размеров и окружены сателлитами. Эти нейроны скучно снабжены гранулами гликогена. Они также бедны ЩФ и, напротив, отличаются высокой активностью КФ (рис. 4 а), которая может входить в аксон и дендриты. В их цитоплазме обнаруживается значительная активность специфической АЦХЭ (рис. 4 б). Однако активность АЦХЭ в разных клетках не одинакова, а в некоторых она может отсутствовать. Наконец, следует отметить высокую активность в этих клетках ЦХО и СДГ (рис. 4 в), которая может наблюдаваться и в нервных волокнах. Перечисленные ферменты отсутствуют в ядрах, ДНК и РНК обнаруживают характерное распределение, которое уже было исследовано в свое время (9).

Таким образом, волосковые клетки рецепторных структур органа равнсвесия — слуховых пятен и гребешков — и вспомогательные образования этих последних — полуулунные пластинки, а также нейроны вестибулярного ганглия обнаруживают значительное богатство химически активных веществ, обусловливающих обмен веществ и энергетику этих образований. Эти вещества в волосковых клетках преддверия, во многих отношениях, отличаются сходной локализацией и распределением, что, несомненно, облегчает их взаимодействие.

Следует указать также на то обстоятельство, что в волосковых клетках как слуховых пятен и гребешков, так и кортиева органа (2-7), выявляются одни и те же химически активные вещества, со сходной локализацией и распределением. Это свидетельствует о сходстве метаболических и энергетических процессов, протекающих в рецепторных структурах лабиринта. Их различная функциональная специализация, по-видимому, во многих отношениях зависит как от места нахождения в системе лабиринта, так и от характера внешнего стимула.

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова  
Академии наук СССР

Поступило  
12 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 116, № 2, 327 (1957). <sup>2</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 116, № 5, 892 (1957). <sup>3</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 10, 57 (1957). <sup>4</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 119, № 1, 164 (1958). <sup>5</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 3, 101 (1958). <sup>6</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 4, 73 (1958). <sup>7</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 122, № 5 (1958). <sup>8</sup> G. B. Wislock, A. J. Ladman, J. Anat., 89, № 1, 3 (1955). <sup>9</sup> C. A. Hamburg, H. Hyden, Skoog. Rep. from Oto-Laryngol Clinic, Stockholm, 1949, p. 72.

ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. Я. КРАЕВОЙ

**О ПРИСПОСОБИТЕЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ КОРНЕВЫХ СИСТЕМ  
ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ НА СОЛОНЦАХ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 20 VI 1958)

В отношении роста травянистых растений на засоленных почвах имеется довольно большая литература (10), в то время как в отношении древесных растений имеются только отдельные разрозненные опыты и наблюдения (1-9). Из литературных данных видно, что разные древесные породы по-разному относятся к засолению почвы, а также к разным химическим элементам и их соединениям (2, 5, 8). Например, тамарикс (*Tamarix gracilis* Willd.) считается солеустойчивым кустарником, из деревьев солеустойчивой является туранга (*Populus diversifolia* Schrenk.). Некоторыми авторами высказывается предположение, что засоление почвы угнетает корневую систему, а слабая корневая система не в состоянии обеспечить нормальный рост надземной части растения (6).

С целью изучения влияния засоленных почв и солонцов на рост и развитие древесных и кустарниковых пород Аршань-Зельменским стационаром был заложен специальный опыт на Ергенинской возвышенности. Для закладки опыта был выбран участок, на котором солонцовые пятна составляют около 70%, а остальная площадь представлена светло-каштановыми солонцеватыми почвами и очень редкими пятнами луговокаштановых почв (в потяжинах). Площадь под опытом составляет 6 га в виде вытянутой лесополосы длиной 1 км и шириной 60 м. Почва вспахана на глубину 45—50 см с последующим 1,5-годичным парованием и влагонакоплением посредством кулис суданки и кукурузы. Посадка произведена весной 1952 г. В 1957 г. мы произвели раскопки корневых систем на солонцах в насаждении 6-летнего возраста. Раскапывались корни дуба черешчатого, акации белой, ясения зеленого, вяза мелколистного, смородины золотистой, чингила, тамарика и др.

Раскопки корневых систем упомянутых древесных и кустарниковых пород показали, что на солонцах корневые системы, как правило, угнетены и размещаются главным образом в пахотном горизонте. Причиной угнетения корней, с одной стороны, являются физические свойства солонцов, с другой стороны, засоление почвы, о чем будет сказано дальше.

В данном случае нас интересует эколого-биологическая приспособленность корневых систем к засоленной и солонцовой почвенной среде.

На рис. 1 представлены корневые системы дуба черешчатого (*Quercus pedunculata* Ehrh.), растущего на светло-каштановой почве и на солонцах. Как видно из рисунка, на светло-каштановой почве корневая система дуба черешчатого развивается нормально и достигает 350 см в глубину. В пахотном горизонте густая сеть корней, притом часто покрытых мицелием; мицелий проникает в небольших количествах даже в горизонт  $B_2$  и начало горизонта Ск (карбонатного с «белоглазкой»). Вертикально идущие корни нормально развиты и заканчиваются сигарообразными окончаниями, которые представляют собой колонии меристематических клеток, покрытые

губчатым слоем пробковой ткани. Такие окончания корней, по-видимому, играют особую роль в борьбе растения за влагу.

Сопоставляя корневую систему дуба, растущего на светло-каштановой почве (рис. 1 А) с корневой системой дуба, растущего на солонцах (рис. 1 Б), мы видим, что корневая система последнего очень слабо развита. В пахотном

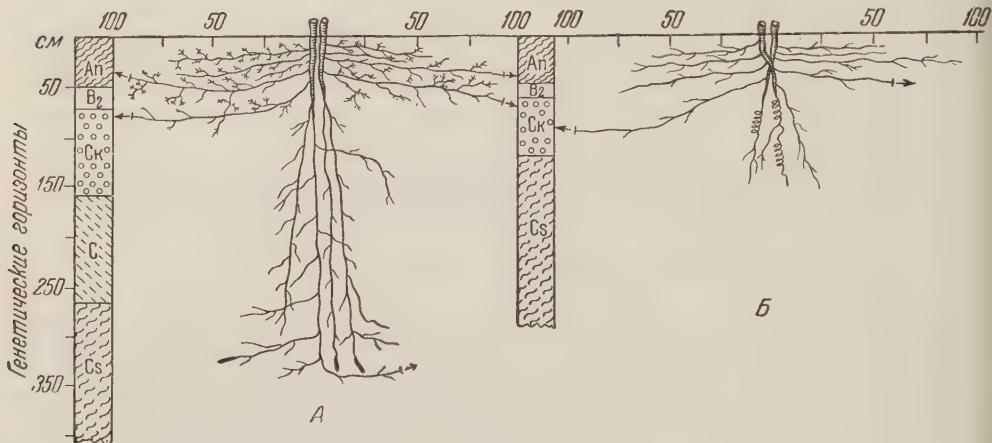


Рис. 1. Корневая система дуба черешчатого на светло-каштановой почве Ергеней (А) и на солонцах Ергеней (Б)

горизонте корней мало и они слабо развиты, микоризы на корнях нет. В глубину корни проникают только на 125—130 см. Интересно здесь отметить спирализацию идущих вглубь корней, которые в некоторых местах напоминают чтопор или спираль.

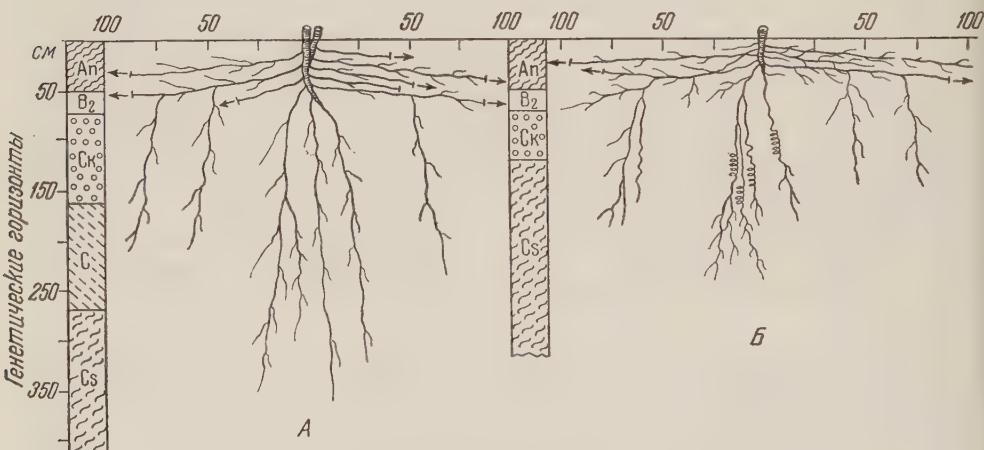


Рис. 2. Корневая система тамарикса на светло-каштановой почве Ергеней (А) и на солонцах Ергеней (Б)

На рис. 2 представлены корневые системы тамарикса (*Tamarix gracilis* Willd.), растущего на светло-каштановых почвах и на солонцах. Из этого рисунка видно, что на светло-каштановой почве (А) корневая система тамарикса проникает на глубину 350 см, в то время как на солонце — только на глубину 225 см; при этом корни, идущие вертикально вниз, имеют спиральные завитки, такие же как у дуба, растущего на солонце. Несмотря на то, что тамарикс является солеустойчивым растением, на солонцах он имеет менее развитую корневую систему, чем на светло-каштановых почвах.

Данные табл. 1 показывают, что солонцы по морфологическим признакам резко отличаются от светло-каштановых почв — мощность горизонта  $B_2$  солонцов почти в два раза меньше, чем в светло-каштановых почвах; залегание солей на солонцах значительно ближе к дневной поверхности. Довольно велика разница между солонцами и светло-каштановыми почвами по солевому составу (табл. 2).

Если в светло-каштановых почвах до глубины 40 см наблюдаются только следы натрия, то в солонцах в этом слое содержится до 0,243% натрия. То же самое можно сказать в отношении анионов хлора и  $SO_4^{''}$ .

В слое до 40 см солонцы содержат до 1,29% сухого остатка, в то время как светло-каштановые почвы содержат на такой же глубине только 0,072% сухого остатка.

На рис. 1 видно, что на солонцах корни дуба черешчатого развиваются слабо и спирализация начинается в карбонатном горизонте с частыми включениями извести («белоглазка»). Короче говоря, спирализация корней начинается в самом твердом и наиболее засоленном горизонте. На корнях совсем отсутствует микориза и нет сигарообразных окончаний. Ясно, что слабо развитые корни плохо обеспечивают надземную часть дуба питательными

Таблица 1

Морфологические признаки светлокаштановых и солонцовых почв под дубом черешчатым и тамариксом на Ергенях (в сантиметрах)

	Светло-каштановая почва	Солонец корково-столбчатый
Мощность пахотного горизонта (Ap)	50	50
Мощность горизонта $B_2$	22	12
Залегание белоглазки	76—160	60—125
Появление солей	60—106	36—65
Залегание гипса	265	125

Таблица 2

Солевой состав почв под дубом черешчатым и тамариксом на Ергенях (в процентах)\*

Почва	Глубина взятия образца, см	Сухой остаток	$SO_4^{''}$	$Cl'$	$Ca^{''}$	$Mg^{''}$	N по разности
Светло-каштановая	0—25	0,088	Следы	Следы	0,016	0,001	Следы
	25—41	0,072	”	0,00	0,014	0,002	”
	41—57	0,086	”	0,006	0,006	0,002	0,014
	77—96	0,418	0,034	0,181	0,019	0,016	0,092
	106—210	1,068	0,396	0,257	0,122	0,049	0,130
Корково-столбчатый солонец	0—7	0,116	0,017	0,010	0,006	0,040	0,020
	7—22	0,400	0,003	0,166	0,008	0,003	0,126
	22—31	0,829	0,064	0,395	0,020	0,023	0,243
	31—45	1,290	0,041	0,367	0,096	0,060	0,225
	65—80	1,640	0,657	0,322	0,177	0,065	0,205
	100—190	1,760	0,973	0,223	0,220	0,059	0,249

\* Аналитик М. С. Кевдина.

веществами и водой. На рис. 3 приведен график динамики роста дуба черешчатого в зависимости от разности почвы. Из графика видно, что на солонцах дуб в течение вегетационного периода дал совсем незначительный прирост, что вполне объясняется слабым развитием корневой системы без микоризы.

Следует учесть, что слабый рост дуба на солонцах объясняется еще и тем, что неглубоко проникающие на солонцах корни (125 см) не могут надлежащим образом снабжать растения водой, так как вода из верхних горизонтов быстро расходуется на транспирацию и физическое испарение. На светло-каштановых почвах корни дуба проникают глубоко (до 3,5 м), и растения пользуются все лето доступной водой, а потому они дают хороший прирост.

Такая же картина, хотя и менее ярко выраженная, наблюдается у тамарикса, несмотря на то, что это растение является галофитом.

Обращает на себя внимание то, что спирализация корней тамарикса, так же как и у дуба, начинается в карбонатном горизонте, хотя корни тамарикса проникают на солонцах значительно глубже — до 225 см и он растет только немногим слабее, чем на светло-каштановой почве. Это и понятно, так как довольно хорошо развитые и глубоко проникающие корни хорошо снабжают растение водой, которая в данных условиях (исключая засоление) является лимитирующим фактором роста и развития растений.

Однако следует отметить, что несмотря на экологическую приспособленность тамарикса к засолению почвенного профиля, на солонцах тамарикс растет несколько хуже, чем на светло-каштановых почвах. Это объясняется неблагоприятными физическими свойствами солонцовых почв для роста корневой системы тамарикса (табл. 1). Например, на пухлых солончаках (около водохранилища Аршань-Зельмень), которые в физическом отношении представляют для корней тамарикса более благоприятную среду, последний хорошо растет и развивается.

Рис. 3. Динамика роста дуба черешчатого в 1957 г. (Ергени). 1 — на светло-каштановой почве, 2 — на солонцах

Изложенные данные показывают, что на светло-каштановых почвах корневые системы дуба черешчатого и тамарикса развиваются нормально, в то время как на солонцах вертикально идущие корни, наталкиваясь на плотные и засоленные слои почвы изгибаются, превращаясь в штопор, чем облегчается продвижение их в глубинные слои почвы. Однако, несмотря на приспособительные изменения корней к засоленной почвенной среде (спирализация), способствующие более глубокому проникновению корней в почвогрунт, более или менее нормально на солонцах растет и развивается все-таки экотип галофита (тамарикса), что же касается экотипов, приспособленных к нормальной (незасоленной) почвенной среде — таких как дуб черешчатый, то на солонцах им не дают преимуществ в борьбе за существование даже такие приспособительные изменения, как спирализация корней.

В целях создания солонцестойких и солеустойчивых экотипов дуба необходимо на фоне солонцов заложить географические посевы дуба (с максимальным разнообразием форм) и произвести отбор наиболее солонцестойких и солеустойчивых форм. Такая работа стационаром уже начата.

Поступило  
19 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. А. Жемчужников, ДАН, 51, № 1 (1946). <sup>2</sup> Е. А. Жемчужников, Лес и степь (1951). <sup>3</sup> П. С. Коссович, Журн. опытн. агрон., № 1 (1903). <sup>4</sup> С. П. Кравков, Тр. по лесн. опытн. делу в России, в. 5 (1907). <sup>5</sup> В. Н. Любименко, Тр. по лесн. опыт. делу в России, в. 34 (1911). <sup>6</sup> Б. К. Скупченко, Вестн. АН Казахской ССР, № 8 (1949). <sup>7</sup> Н. Н. Степанов, Лесн. журн., в. 1 (1904). <sup>8</sup> А. Е. Хренова, Зап. Воронежск. сельскохоз. инст., 2, 17 (1935). <sup>9</sup> А. А. Шахов, Сборн. научные вопросы полезащитного лесоразведения, в. 1 (1951). <sup>10</sup> А. А. Шахов, Солеустойчивость растений, М., 1956.

ЗООЛОГИЯ

Р. П. ЗИМИНА и М. А. МЕРКОВА

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ЭКОЛОГИИ ТЯНЬ-ШАНЬСКОЙ МЫШОВКИ  
(*SICISTA TIANCHANICA* SALEN.)**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 23 VI 1958)

Изучение экологии тянь-шаньской мышовки представляет несомненный интерес, как пример особой жизненной формы — мелкого зимоспящего грызуна с несовершенной терморегуляцией, прекрасно переносящего суровые условия высокогорного Тянь-Шаня. Материал по тянь-шаньской мышовке был собран в горах Прииссыккулья (Северный Тянь-Шань) на Тянь-Шаньской высокогорной физико-географической станции, расположенной в северном склоне хр. Терской-Алатау в бассейне р. Чон-Кызыл-су. Наблюдения проводились в 1948—1956 гг. Было собрано 339 тянь-шаньских мышовок. Отловленные зверьки подвергались паразитологическому осмотру, измерению, взвешиванию и вскрытию. Проводились наблюдения за зверьками в природе и опыты по содержанию их в неволе.

В горах Прииссыккулья выделяются следующие вертикальные пояса: 1) пояс степей и пустынь на подгорной равнине (1620—1900 м над у. м.), 2) пояс луговых и сухих степей предгорий (1800—2300 м); 3) лесо-луго-степной пояс средневысотных гор и высокогорий; основной породой прииссыккульских лесов является тянь-шаньская ель (*Picea Schrenkiana*); пояс лиственных лесов, как таковой, в горах Прииссыккулья отсутствует; 4) субальпийский пояс высокогорья (2800—3200 м); 5) альпийский пояс высокогорья (3200—3800 м).

В Иссык-Кульской котловине, так же как и в окружающих ее хребтах, мышовка распространена очень широко и безусловно относится к эвритопным грызунам. Нами она отлавливалась на возделываемых полях, старых залежах и в бурьянах, на целинных луго-степных, степных и сухостепных участках и в кустарниковых зарослях подгорной равнины и предгорий; в кустарниковых, травянистых, моховых, каменистых и беспокровных ельниках, навырубках и в кустарниковых зарослях лесо-луго-степного пояса; в горной степи, в зарослях туркестанской арчи, на субальпийских и альпийских тугах. Наиболее многочисленны мышовки в кустарниковых зарослях у нижней границы леса, в разреженных ельниках со значительной примесью кустарникового подлеска, на старых вырубках и на лесных полянах. На полях и в степных открытых стациях грызун этот встречается реже. Избегает мышовка селиться в осыпях, моренах и других каменистых скоплениях. Отсутствует она и в западных засушливых участках Иссык-Кульской котловины, представляющих каменистую пустыню с очень бедным населением всех мышевидных грызунов. Никогда также мышовки не встречаются в населенных пунктах или в отдельных хозяйственных постройках.

В пределах лесо-луго-степного пояса тянь-шаньская мышовка обычно занимает по численности третье место после тянь-шаньской лесной полевки (*Clethrionomys frater* Thos.) и лесной мыши (*Apodemus sylvaticus* Pall.). В течение 1948—1956 гг. численность тянь-шаньских мышовок подвергалась значительным изменениям: наиболее низкой она была в 1948 г. и самой высокой в 1953 и 1954 гг.

Тянь-шаньские мышовки устраивают гнездо в старых трухлявых пнях тянь-шаньской ели. Гнездо расположено обычно в средней или нижней части пня и отделено от коры слоем древесины в 2—3 см. Гнездовая камера и ходы заполнены мелконагрызенной мягкой древесиной. В безлесных стациях мышовки, вероятно, устраивают гнезда в траве на поверхности почвы или в старых норах других грызунов.

Тянь-шанская мышовка — зверек зимоспящий, проводящий в спячке 8—9 мес. в году: в период с октября по май она отсутствует в уловах во всех вертикальных поясах и стациях. Первая мышовка в равнинной части Иссык-Кульской котловины была поймана 10 V 1956 г.; выше в горах, в поясе леса, зверьки пробуждаются от спячки в конце мая; на субальпийских и альпийских лугах они появляются еще на одну-две недели позже. Первыми от зимней спячки пробуждаются самцы. Пробудившиеся зверьки обычно еще хорошо упитаны, имеют толстый подкожный слой жира и его отложения в полости тела. С середины — конца сентября мышовки перестают попадаться в ловушки и, видимо, начинают впадать в спячку. Как и пробуждение, залегание в спячку происходит в различные сроки на разной высоте: на подгорной равнине в первой половине октября, в горах — в двадцатых числах сентября.

Мышовка активна преимущественно в темное время суток, но в некоторых стациях, покрытых кустарником или густой травянистой растительностью, она может быть активна также и днем.

Пища мышовок очень разнообразна, в состав ее входят как растительные, так и животные корма. В двухстах желудках, содержимое которых удалось определить, были обнаружены остатки хитинового покрова жуков и других насекомых, личиночные покровы червей, остатки моллюсков, семена, ягоды и зеленые части растений. Наиболее часто встречается животная пища и семена, но наряду с этими основными кормами в желудках зверьков постоян но отмечалась зелень. Наибольший процент желудков, содержащих животные корма (70 %), отмечался в конце мая и в июне. Семена в это время встречаются только в 21,4 % желудков; процент желудков, содержащих ягоды также очень мал (5,7 %). Уже в июле это соотношение изменяется в пользу семян, а в сентябре в пище мышовок заметно преобладают семена и ягоды.

В неволе зверьки охотно поедают семена и могут несколько месяцев жить не получая животной пищи. В первую очередь всегда съедались семена ели и различных злаков, хуже — семена генециан, колокольчиков, сложноцветных. Из ягод зверьки наиболее охотно поедали землянику (вместе с зернышками) и костянку (только мякоть).

Период размножения у мышовок начинается очень поздно. В мае и в июне в уловах встречаются только самцы, но и они не обнаруживают никаких признаков участия в размножении. Семенники зверьков в это время имеют небольшие размеры (3—4 мм), а *vesicula seminalis* и вовсе неразвиты. Первые самки начинают встречаться 10—15 VI, но и после этого в уловах еще долго продолжают преобладать самцы. В июне самцы составляют 83,5 % всех отловленных мышовок, в то время как самки только 16,5 %. Ко времени пробуждения самок в состоянии половых органов самцов происходят заметные изменения: семенники увеличиваются до 6—7 мм, наполняются семенные пузырьки.

Первая беременная самка добыта 29 VI. Июль и особенно первая его половина — период наиболее интенсивного размножения мышовок. Во второй половине июля размножение этих грызунов начинает затухать. Уже в двадцатых числах июля сперматогенез у самцов полностью прекращается, а среди самок преобладают родившие и кормящие. После 20 VII за все годы работ отмечена только одна беременная самка (27 VII 1954 г.). Таким образом, размножение у тянь-шаньских мышовок происходит в очень сжатые сроки, и весь период длится немногим больше месяца. Интересно, что в июле количественное соотношение самцов и самок в отловах выравнивается (49 и 51 %).

Тянь-шаньская мышовка приносит за лето только один помет из 3—7 детенышней. Средняя величина выводка 4,6 детенышней. Молодые самостоятельно живущие зверьки начинают появляться в августе. Первые молодые мышовки были пойманы 9 и 17 VIII; в конце августа — начале сентября происходит массовый выход молодых зверьков. Вес их 5—7 г, в то время как взрослые в августе весят 9—12 г. Половозрелость наступает только после зимовки, весной следующего года.

На тянь-шаньских мышовках отмечен довольно разнообразный по видовому составу круг эктопаразитов. Чаще всего на них встречаются мелкие гамазоидные клещи и вши, значительно реже более крупные иксодовые клещи и блохи. Так, А. Д. Петровой, работавшей в составе нашего отряда, на мышовках обнаружено 12 видов гамазоидных клещей, в том числе и наиболее тесно связанный с тянь-шаньской мышовкой, встречающийся на ней повсюду эндемичный для Тянь-Шаня *Haemolaelaps sicistae* sp. nov. На этих грызунах найдены также личинки и нимфы *Ixodes persulcatus* P. Sch., *I. kazakstanii* Ol. et Sor. и представители рода *Dermacentor* (определение Н. А. Филипповой). Кроме того, на наших зверьках собраны блохи, которые, по определению И. Г. Иоффа, относились к видам *Frontopsylla ornata* Tifl. и *Paraenopsylla tiflovi* Fed.

Институт географии  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VI 1958

ФИЗИОЛОГИЯ

З. В. ДЕНИСОВА

**О ЯВЛЕНИЯХ РАСХОЖДЕНИЯ ОТВЕТНЫХ РЕАКЦИЙ РЕБЕНКА**

(Представлено академиком Л. А. Орбели 26 VI 1958)

Факт расхождения реакций (для вегетативных и двигательных реакций) был в свое время отмечен И. П. Павловым при изучении высшей нервной деятельности животных методом условных рефлексов (<sup>4</sup>). Однако это чрезвычайно важное обстоятельство в должной мере не учитывается при исследовании аналитико-синтетической деятельности коры больших полушарий головного мозга.

Останавливаясь на основных вопросах, связанных с изучением высшей нервной деятельности ребенка, Л. А. Орбели особо отмечает возможность расхождения отдельных реакций в зависимости от степени их прочности и различного уровня развития нервной системы (<sup>2</sup>).

На наличие расхождений ответных реакций ребенка в условиях нашей работы указывают данные, полученные при исследовании следовых процессов в коре головного мозга детей дошкольного возраста. Для изучения следовых процессов мы пользовались показаниями нескольких ответных реакций испытуемых: реакции выбора, изобразительной деятельности и словесных реакций (спонтанные высказывания и ответы ребенка на вопросы экспериментатора). Изучались следовые процессы, обусловленные действием одновременных комплексных (предметных) раздражителей, в качестве которых были использованы плоскостные геометрические фигуры разной формы и окраски.

Методика исследования следового действия — «запечатлеваемости» — предметных раздражителей заключалась в том, что испытуемому предлагалось «запомнить» ту или иную геометрическую фигуру, которую он, через известный интервал времени должен был найти среди других геометрических фигур и изобразить на бумаге при помощи цветного карандаша. В протокольных записях фиксировались все высказывания, возникающие как по собственной инициативе ребенка (спонтанная речевая реакция), так и в результате вопросов экспериментатора в применяемых предметных раздражителях.

Задачей настоящей статьи является описание тех расхождений, которые имели место при исследовании следовых реакций детей дошкольного возраста. Прежде всего в этом направлении следует указать на факт расхождения показаний в словесных реакциях — между спонтанными высказываниями и ответами испытуемых на вопросы экспериментатора (табл. 1).

Приведенные примеры показывают, что в спонтанных высказываниях и ответах ребенка на вопросы экспериментатора находят отражение разные признаки предмета. Известно, что в каждом предмете, являющемся одновременным комплексным раздражителем, надо различать, в соответствии со взглядами И. П. Павлова, физиологически сильные и физиологически слабые раздражители. Наши исследования (<sup>1</sup>) показали, что при наличии

Таблица 1

Предъявляемый предмет	Следовая пауза в сек.	Спонтанная речевая реакция (во время следовой паузы)	Ответ на вопрос «Какая была?» («Какую я спрятала?»)	Изображение предмета	Выбор предмета
Саша К., 5 л. 2 мес., 26 X 1955 г.					
Синий квадрат	30	«Синий» (шепчет)	«Кубик»	Красный квадрат	Правильно
Зеленый треугольник	30	«Зеленый» (шепчет)	«Угольниковую»	Синий треугольник	Правильно
Желтый круг	30	«Желтый» (шепчет)	«Кружок»	Красный круг	Правильно
Нина К., 6 л. 6 мес., 17 II 1955 г.					
Желтый квадрат	30	«Квадратную» (шепчет)	«Желтая»	Правильно	Правильно
Красный ромб	30	«Мозаичка» (шепчет)	«Красная»	Правильно	Правильно
Синий прямоугольник	30	«Полоска» (шепчет)	«Синяя»	Правильно	Правильно

физиологически сильным компонентом предметных раздражителей, который прежде всего находит адекватное отражение в ответных реакциях ребенка дошкольного возраста, является форма предмета. При изменении соотношения компонентов применяемых комплексов раздражений в пользу признака цвета, т. е. при наличии относительно мало отличающихся по форме геометрических фигур (квадрат, прямоугольник, ромб) — физиологически сильным раздражителем становится цвет предмета. Из приведенных выше примеров следует, что спонтанная речевая реакция способствует «запечатлеваемости» слабых раздражителей, тогда как в ответах ребенка на задаваемые ему вопросы находят отражение относительно сильные компоненты предметных раздражителей.

Аналогичные явления, в условиях наших опытов, имели место также и для реакций первой сигнальной системы. Из табл. 1 видно, что наряду с описанным ранее явлением расхождения показаний словесных реакций, у испытуемого Саши К. наблюдалась диссоциация между реакцией выбора и изобразительной деятельностью: адекватное отражение одновременно двух признаков геометрических фигур (формы и цвета) отмечалось лишь в относительно несложной ответной деятельности — при выборе предметов.

Таблица 2

Предъявляемый предмет	Следовая пауза в сек.	Ответ на вопрос «Какая была?»	Выбор предмета
Оля П., 3 г. 6 мес., 18 X 1955 г.			
Желтый квадрат	30	«Кубик»	Желтый круг
Зеленый круг	30	«Колесико»	Правильно
Красный треугольник	30	«Домик»*	Красный квадрат

\* Для детей младшего дошкольного возраста характерно так называемое «опредмеченное» словесное обозначение формы предмета: треугольник — «домик», квадрат — «кубик», круг — «колесико», «яблочко».

Следует отметить, что «маскирование» значения физиологически слабых раздражителей в такой относительно сложной ответной реакции, как изобразительная деятельность, представляет собою явление, постоянно встречающееся при исследовании аналитико-синтетической деятельности детей дошкольного возраста.

При исследовании следовых реакций детей младших возрастных групп (3—5 лет) постоянно отмечалось наличие расхождений между реакциями первой и второй сигнальных систем. Протокол, приведенный в табл. 2, иллюстрирует один из случаев расхождения между реакцией выбора и высказываниями ребенка.

При исследовании возрастных особенностей высшей нервной деятельности ребенка наиболее эффективным является использование показаний словесных реакций. Так, например, даже в тех случаях, когда мы не можем обнаружить каких-либо возрастных различий при помощи реакций первой сигнальной системы, о них отчетливо свидетельствуют словесные реакции испытуемых (табл. 3).

Таблица 3

Предъяляемый предмет	Следовая пауза в сек.	Ответ на вопрос «Какая была?»	Выбор предмета
Лиза А., 3 г. 8 мес., 24 X 1955 г.			
Желтый квадрат	30	Не отвечает	Правильно
Зеленый треугольник	30	Не отвечает	Правильно
Синий круг	30	Не отвечает	Правильно
Красный квадрат	30	Не отвечает	Правильно
Слава В., 3 г. 2 мес., 13 I 1955 г.			
Красный круг	30	«Угольник»	Правильно
Синий круг	30	«Угольник»	Правильно
Зеленый треугольник	30	«Угольник»	Правильно
Желтый квадрат	30	«Угольник»	Правильно
Игорь А., 4 г. 2 мес., 7 I 1955 г.			
Зеленый круг	30	«Колесико»	Правильно
Синий треугольник	30	«Угольник»	Правильно
Красный квадрат	30	«Квадратик»	Правильно
Вадим Н., 6 л. 7 мес., 18 I 1955 г.			
Красный круг	30	«Вы спрятали красненький кружок»	Правильно
Желтый квадрат	30	«Вы спрятали желтенький квадратик»	Правильно
Зеленый треугольник	30	«Вы спрятали зелененький треугольничек»	Правильно

Наряду с отсутствием ответов на вопросы экспериментатора о применяемых предметных раздражителях, у ребенка отмечались спонтанные высказывания: «зачем колесико спрятала?», «я тебе потом покажу кубик».

Приведенные выше протоколы опытов показывают, что адекватная реакция при выборе геометрических фигур сочетается с различной степенью адекватности словесных реакций. Для испытуемых младшего дошкольного возраста характерным является или отсутствие ответов на вопросы экспериментатора (Лиза А.) или наличие одной и той же характеристики для различных геометрических фигур (Слава В.); представляет интерес то обстоятельство, что наряду с отсутствием ответа на вопрос, у детей трехлетнего возраста нередко наблюдается спонтанная характеристика предмета (Лиза А.). В ответах детей 4—5 лет обычно находит отражение какой-либо один признак предмета (Игорь А.). Словесная реакция испытуемых старших возрастных групп (6—7 лет) указывает уже на несколько признаков предмета (Вадим Н.).

Факт наличия расхождений в показаниях отдельных реакций (как в пределах первой и второй сигнальных систем, так и в отношениях между последними) свидетельствует о необходимости использования при исследовании высшей нервной деятельности ребенка нескольких ответных реакций испытуемых (3).

Поступило  
26 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> З. В. Денисова, Сборн. Вопросы возрастной физиологии ребенка, М., 1955, стр. 89. <sup>2</sup> Л. А. Орбели, Тез. докл. 8 съезда физиологов, фармакологов, биохимиков, 1955, стр. 460. <sup>3</sup> Л. А. Орбели, Журн. высш. нервн. деят., 5, в. 5, 619 (1955). И. П. Павлов, Лекции о работе больших полушарий головного мозга. 1937.

А. И. ИРИХИМОВИЧ и М. П. СТАТОВА

СРАВНИТЕЛЬНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВИТИЯ  
ГИПОФИЗА КОСТИСТЫХ РЫБ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 22 II 1958)

Вопрос о разносторонней функции гипофиза у Teleostei остается до настоящего времени недостаточно выясненным. Это связано с особенностями его строения. Из ряда исследований (1-5) видно, что питуитарная железа костистых состоит из отдельных долей, отличающихся по своей морфологической структуре, но в то же время не имеющих ясных видимых границ. Более того, ткань нейрогипофиза в большей или меньшей мере пронизывает все части эпителиального компонента этой железы. И кроме того анатомическое положение гипофиза у рыб затрудняет производство опытов по его удалению. Все это вело к тому, что работы по экспериментальному изучению функций гипофиза (гонадотропной, тиреотропной и др.) для выяснения их связи с разными типами клеток железы почти отсутствовали, а отдельные опубликованные исследования на дали удовлетворительного результата (6). Вопрос о роли переходной зоны в гипофизе костистых рыб, отсутствующей у других позвоночных, еще не решен (4, 6, 7). Одним из путей решения этого вопроса может быть сравнительно-морфологический анализ гипофиза костистых рыб, а именно выяснение вопроса о том, отличаются ли у них отдельные клеточные группы гипофиза по своей функции и локализации в отдельных долях по сравнению с другими позвоночными.

Сравнительно-анатомическими и морфологическими исследованиями ряда авторов (1, 2, 8, 10) установлено, что у современных позвоночных животных различают два типа развития эпителиального компонента гипофиза. В одном случае от внутренних слоев эктодермы, над местом образования ротовой полости, в направлении нижней поверхности головного мозга и переднего конца хорды растет тяж из эпителиальных клеток, который затем отделяется от эктодермы, образуя эпителиальную закладку гипофиза. Такой тип развития установлен у круглоротых, костистых и осетровых рыб, а также у амфибий. Другой тип развития гипофиза можно наблюдать у селяхий и амниот, у которых, как известно, образуется карман Ратке благодаря выпячиванию эктодермы верхней стенки ротовой полости, из которого, в свою очередь, развивается закладка гипофиза. У круглоротых и костистых рыб дальнейшее развитие гипофиза происходит одинаково. У миноги особенно отчетливо видно (1, 2), как эпителиальная закладка гипофиза удлиняется по продольной оси и делится на две части: переднюю, из которой в дальнейшем возникает главная доля и переходная часть («Übergangsteil»), и каудальную, более широкую, превращающуюся в промежуточную долю. У всех рыб нервная доля окружена промежуточной долей или же врастает в нее (1, 2, 4). У костистых рыб, как и у круглоротых, нервная часть гипофиза врастает в ткань промежуточной доли.

Нами исследовано развитие гипофиза карпа — гипофизы извлекали вместе с прилегающими частями мозга и скелета головы, фиксировали в жидкости Буэна, разлагали на сагиттальные срезы и окрашивали азаном по Гейденгайну. Исследовали гипофизы личинок и сеголеток карпов в возрасте от нескольких дней до 3 мес. Возраст исчисляли в днях с момента выклева из икры.



Рис. 1. Гипофиз личинки карпа в возрасте 9 дней. Имеет форму тяжа, состоит из однообразных эпителиальных клеток. Об. 40, ок. 7 ×

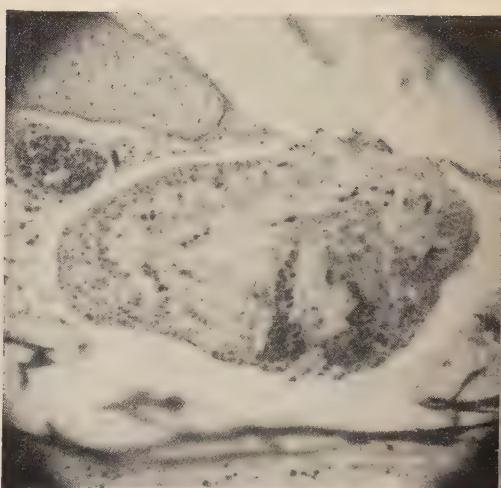


Рис. 2. Сагиттальный срез гипофиза личинки карпа в возрасте 16 дней. Видны отдельные доли, но развитие еще не закончено. Об. 40, ок. 7 ×

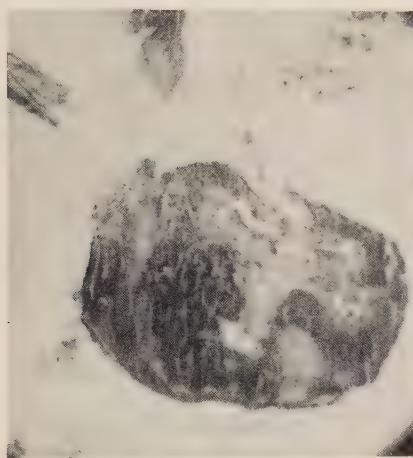


Рис. 3. Гипофиз карпа-малька в возрасте 33 дней. Гипофиз окончательно сформирован, но в переходной зоне отсутствуют базофильные клетки. Об. 20, ок. 7 ×

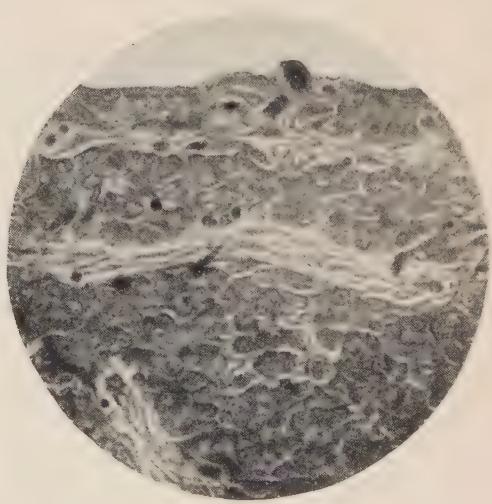


Рис. 4. Гипофиз карпа-сеголетка в возрасте 3 мес. В переходной зоне гипофиза появились базофильные клетки. Об. 60, ок. 7 ×



Вырост эктодермы отделяется в самостоятельное тело и становится закладкой эпителиального гипофиза у карпа на 4 сутки эмбриональной жизни. Как и у всех костистых рыб, полости внутри закладки не образуются (1, 2). Плотно прилегающие друг к другу эпителиальные клетки делятся и раздваиваются. Между ними появляются значительные межклеточные пространства. У личинки 8—9 мм длины (в возрасте 9 дней) гипофиз вытянут по длинной оси. Передний конец его уже заднего (рис. 1). Клетки лежат далеко друг от друга. Они еще не утратили эмбрионального характера: цитоплазма слабо окрашивается основными красителями, ядра небольшие и без видимой структуры. Аналогичную стадию развития гипофиза можно найти у круглоротых и амфибий. Личинка карпа, обладающая таким гипофизом, еще не закончила своего развития. Виден остаток желточного мешка. Жаберные крышки едва прикрывают жабры. Плавниковая ткань окаймляет сплошь все туловище с дорсальной и вентральной стороны. Отчетливо видна метамерия тела. Личинка слабо пигментирована.

В дальнейшем наступает морфологическая дифференцировка гипофиза, т. е. деление его на доли. У личинок 11-дневного возраста длиной 8—10 мм, у которых плавниковая кайма уже разделена на отдельные непарные и парные плавники, гипофиз все еще представляет удлиненный тяж, но в средней его части некоторое число клеток окрашено азокармином, т. е. появляется первый признак начала дифференцировки передней части гипофиза на главную долю и переходную зону; аналогичную стадию развития проходит эпителиальный гипофиз у круглоротых: его назальная часть превращается в главную долю и переходную зону.

Личинка карпа в возрасте 16 дней длиной 14—16 мм приближается по внешнему виду к взрослой рыбе, отсутствует лишь чешуя и еще не до конца дошел процесс формирования плавников, несмотря на то что дифференцировка лучей наступила. У такой личинки на сагиттальном срезе гипофиза видны отдельные доли, хотя гипофиз не принял еще окончательной формы (рис. 2). В это время соотношение между промежуточной и нервной долями гипофиза исследуемой личинки карпа сходно с тем, что наблюдается у других групп рыб. Действительно, на рис. 2 видно, что промежуточная доля охватывает полукругом нервную долю. Такое соотношение этих долей при развитии гипофиза, очевидно, сходно у всех рыб (1, 2).

Переходная зона расположена между главной и промежуточнойолями и занимает среднюю часть гипофиза. В нее входят небольшие ответвления нервной доли. Клетки этого раздела гипофиза интенсивно окрашены азокармином в отличие от клеток главной и промежуточной долей, цитоплазма которых слабо воспринимает краситель.

Окончательная дифференцировка гипофиза на отдельные доли, характерная для всех костистых рыб, наступает у сформированной рыбы в возрасте 33 дней (рис. 3). Длина малька достигает к этому времени 28—30 мм. В главной доле видны только ацидофильные клетки. Они меньших размеров и окрашены слабее, чем ацидофилы других частей гипофиза. Переходная зона состоит теперь из ацидофильных и хромофорных клеток. Клетки промежуточной доли слабо ацидофильны. В нервной доле видна волокнистая структура ткани. В переходной зоне гипофиза отсутствуют базофильные клетки, поэтому говорить о его тиреотропной функции пока нельзя. Щитовидная железа еще окончательно не сформирована, так как фолликулы состоят из эмбриональных неплотно прилегающих друг к другу эпителиальных клеток. Хотя внутри фолликулов уже виден отложенный коллоид, но железа еще не выводит гормона в организм. Базофильные клетки были обнаружены в переходной зоне гипофиза значительно позднее: у сеголеток в возрасте 3 мес. (рис. 4).

Приведенные нами картины морфологической дифференцировки гипофиза у молоди карпа сходны с описанными нами у леща и другими авторами у карпа (11—13). Однако в противовес данным (11) о том, что в гипофизе карпа

35 мм длины имеют место секреторные процессы, в нашем случае гипофиз карпов начинал функционировать в более позднем возрасте.

Аналогичные стадии развития проходит гипофиз у других костистых рыб. Вначале — от образования выроста эктодермы до отделения тяжа эпителиальных клеток, расположенных под мозгом в месте образования воронки, — у круглоротых, костистых, осетровых, двоякодышащих и амфибий развитие гипофиза протекает одинаково. В дальнейшем развитии у миноги нервная доля тесно прилегает к промежуточной и незначительно внедряется в нее, тогда как у всех рыб сначала происходит инвагинация промежуточной доли, а образовавшееся выпячивание заполняет ткань нервной доли. Лишь после этого у костистых, в отличие от рыб других групп, наступает процесс врастания ткани нервного компонента гипофиза в промежуточную и другие доли. Наконец, у миноги и костистых рыб, в отличие от селяхий, ганоидных и двоякодышащих рыб, передняя часть эпителиальной закладки гипофиза дифференцируется на главную долю и переходную зону, тогда как из каудальной части эпителиальной закладки образуется промежуточная доля.

Следовательно, на основании анализа развития гипофиза костистых рыб можно считать, что функции, связанные с передней долей гипофиза (гонадотропная, тиреотропная и др.), у всех позвоночных, в том числе и рыб (у селяхий, осетровых и двоякодышащих), выполняются клетками передней части гипофиза, т. е. главной долей или переходной зоной. Но, так как в главной доле базофильных клеток нет (они обнаружены только в переходной зоне), мы полагаем, что гормональные функции передней доли гипофиза осуществляются переходной зоной.

II Институт биологии  
Молдавского филиала Академии наук СССР

Поступило  
21 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. Stendell, *Lehrbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie der Wirbeltiere*, 8 Teil, Jena, 1914. <sup>2</sup> G. R. De Beeg, *The Comparative Anatomy, Histology and Development of the Pituitary Body*, London, 1926. <sup>3</sup> W. M. Scroggs, *J. Morphol.*, 65, 187 (1939). <sup>4</sup> H. Buechmann, *Zool. Jahrb., Abt. Anat.*, 66, 2, 191 (1940). <sup>5</sup> А. И. Ирихимович, А. М. Зеленин, *ДАН*, 114, № 3, 655 (1957). <sup>6</sup> M. Olivereau, *Ann. Inst. Oceanogr.*, 29, 95 (1954). <sup>7</sup> F. Bock, *Zs. wiss. Zool.*, 131, 695 (1928). <sup>8</sup> A. N. Sewertzoff, *Acta Zool. Stockholm*, 9, 193 (1928). <sup>9</sup> Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, *Зародышевое развитие осетровых рыб (севрюги, осетра и белуги)* в связи с вопросами их разведения, Изд. АН СССР, 1954. <sup>10</sup> G. Stegzi, *Il sistema nervoso centrale dei Vertebrati*, 2, libro 1, Padova, 1912. <sup>11</sup> J. M. Robeson, *Anat. Rec. Abstr.*, 72, 95 (1938). <sup>12</sup> W. M. Scroggs, *J. Morphol.*, 88, 441 (1951). <sup>13</sup> А. И. Ирихимович, *ДАН*, 60, № 1, 133 (1948).

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Д. Н. ЗАСУХИН, Е. А. ШЕВЦУНОВА и Б. Е. КАРУЛИН

**ПАРАЗИТ, СХОДНЫЙ С ТОКСОПЛАЗМАМИ,  
В ГОЛОВНОМ МОЗГУ ПОЛЕВОК**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 10 VI 1958)

Токсоплазмы имеют довольно широкий круг естественных хозяев. Они обнаружены как у домашних животных (кошек, собак, свиней, овец, крупного рогатого скота, кроликов, морских свинок, кур, голубей), так и у ряда других животных (зайцев, крыс, мышей, полевок, гонди, хомячков, белок, урков, шиншил, обезьян). Д. Н. Засухин и Н. А. Гайский<sup>(1)</sup> обнаружили их в СССР у сусликов (*Citellus ruftus*). Совсем недавно Б. Эргардова<sup>(3)</sup>

Чехословакии, в мазках из больших полушарий мозга рыжей полевки *Clethrionomys glareolus*, нашла и описала паразитов, по морфологическим признакам сходных с *Toxoplasma gondii*. Ввиду некоторых морфологических различий (размеры, форма и расположение ядра) автор выделила обнаруженного паразита в новый вид и дала ему название *T. glareoli*.

О. Гавлик, И. Гибнер и М. Застерова в 1957 г. на I-м съезде паразитологов Чехословакии доложили о своих исследованиях на токсоплазмозе.

Чехословакии, проведенных с помощью реакции с красителем Сеиннельдмана у 202 диких животных (15 видов). Антитела были выявлены у зайцев, ондатр, ежей, лисиц, косуль, крыс и лесной мыши. В одном случае зайца были обнаружены токсоплазмы в органах.

Эпизоотия токсоплазмоза у зайцев была описана в последнее время в Западной Германии<sup>(2)</sup>. Видимо в результате этого заболевания произошел падеж зайцев, который был настолько велик, что был обнаружен в пяти кругах охотниками и лесниками. Токсоплазмоз у зайцев был обнаружен в других странах (Дании, Швеции).

В 1957 г. в плане изучения природной очаговости токсоплазмоза во время экспедиции в Алтайский край нами брался материал от диких грызунов и насекомоядных, отловленных на территории двух районов — Сорокинского и Турочакского. От каждого животного приготавливались мазки из мозга, печени и селезенки. Фиксация мазков метиловым спиртом и окраска по Романовскому — Гимза производились на месте.

Из окрестностей пос. Тягун, Сорокинского района, обследовано 206 ерков, относящихся к пяти видам:

Красно-серая полевка ( <i>Clethrionomys rufocanus</i> )	99	особей
Сибирская красная полевка ( <i>C. rutilus</i> )	77	"
Полевка-экономка ( <i>Microtus oeconomus</i> )	21	"
Азиатская лесная мышь ( <i>Apodemus speciosus</i> )	6	"
Обыкновенная бурозубка ( <i>Sorex araneus</i> )	3	"

У 14 животных в мазках из мозга нами обнаружены паразиты, имеющие большое морфологическое сходство с *Toxoplasma gondii* (рис. 1). В 11 случаях они обнаружены у полевок *C. rufocanus* и в 3 случаях — у полевок *rutilus*.

Оба эти вида — наиболее распространенные и самые многочисленные среди мышевидных грызунов в обследованном районе. Они являются также основными видами, на которых паразитируют личиночные фазы иксодовых клещей, в основном *Ixodes persulcatus* и в меньшей степени *I. trianguliceps*. Наибольшей численности (14—15 грызунов на 100 ловушко-суток) они достигают в пихтарниках по долинам рек, а также на старых вырубках леса заросших высокотравьем.

В Турочакском районе обследовано 217 зверьков, относящихся к 9 видам:

Сибирская красная полевка ( <i>Clethrionomys rutilus</i> )	169	особей
Красно-серая полевка ( <i>C. rufocanus</i> )	10	"
Европейская рыжая полевка ( <i>C. glareolus</i> )	3	"
Полевка-экономка ( <i>Microtus oeconomus</i> )	3	"
Обыкновенная полевка ( <i>M. arvalis</i> )	1	"
Азиатская лесная мышь ( <i>Apodemus speciosus</i> )	6	"
Полевая мышь ( <i>A. agrarius</i> )	2	"
Бурундук ( <i>Eutamias sibiricus</i> )	3	"
Обыкновенная буровузубка ( <i>Sorex araneus</i> )	20	"

Среди этих животных обнаружена одна сибирская красная полевка в мозгу которой найдены такие же токсоплазмоподобные паразиты. Они были обнаружены только в мозгу.

Что касается видимых патологических изменений внутренних органов то они были обнаружены только у 4 пораженных указанным паразитом животных из 15 и состояли в увеличении и уплотнении печени и значительно (в 3—7 раз) увеличении селезенки.

У остальных животных внутренние органы были без видимых изменений.

Найденные паразиты имеют форму лезвия ланцета. Оба конца его остры. Размеры  $7 \times 2,5 \mu$ . Проплазма их гомогенная; обычно видна одна вакуоль. Деление паразита продольное. Крупное ядро расположено чаще на одном полюсе паразита. Оно хорошо выкрашивается в красновато-фиолетовые тона по методу Романского и имеет на фиксированных окрашенных препаратах довольно гомогенную или зернистую структуру.

Распределение паразитов в препарате неравномерное. В некоторых местах они образуют крупные скопления. В других местах они рассеяны поодиночке, однако они в больших количествах находятся только на определенных участках препарата.

Рис. 1. Паразиты в мазке из мозга красно-серой полевки

различенных участках препарата. Это указывает на то, что паразиты образуют в головном мозгу крупные цисты (или псевдоцисты), которые разрушаются при приготовлении мазка.

Сравнивая наших паразитов с паразитами из мозга рыжей полевки, обнаруженными Эргардовой, мы находим очень большое сходство между ними.

Мы не имеем пока прямых данных, которые бы свидетельствовали о патогенности найденных паразитов для человека.

В настоящее время еще нельзя окончательно высказаться относительно систематического положения найденного нами паразита. Это можно будет сделать только после того, когда будет выделен штамм этого возбудителя.

заболевания полевок и изучен цикл его развития. Наличие больших скоплений паразитов в ткани мозга, сходных с «цистами», описанными Френкелем <sup>(4)</sup>, дает основание предположительно сблизить их с *Besnoitia* — паразитами, морфологически близкими к токсоплазмам.

Френкель <sup>(4)</sup> обнаружил паразитов, относящихся к роду *Besnoitia*, грызунов *Peromyscus maniculatus* и дал описание нового вида — *B. jelsoni*. Им было установлено, что бесноитии этого вида перевиваются мышам, крысам, хомячкам, морским свинкам и голубям.

Наличие истинных «цист с оболочкой» отличает бесноитий от токсоплазм.

Токсоплазмоз и бесноитиоз различаются серологически, но патологические изменения при обоих заболеваниях у грызунов сходны.

Кроме бесноитий существует еще ряд паразитических простейших, имеющих некоторые морфологические черты сходства с токсоплазмами — это *Atoxoplasma* (паразит птиц), *Encephalitozoon*, *Hepatozoon*, *Sarcocystis* и некоторые другие паразиты млекопитающих.

Институт эпидемиологии и микробиологии им. Н. Ф. Гамалея  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
10 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Н. Засухин, Н. А. Гайский, Вестн. микробиол., эпидемиол. и паразитол., 9, № 1, 96 (1930). <sup>2</sup> Н. Englert, L. Kargle, Deutsch. Tierärztl. Wchschr., 3, № 17/18, 163 (1956). <sup>3</sup> B. Ergardova, Folia Biologica, 1, № 6, 381 (1955). J. Frenkel, Ann. N. Y. Acad. Sci., 64, № 2, 215 (1956).



# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

### Том 122

#### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

##### I. МАТЕМАТИКА

I. И. Данилюк. О задаче с косой производной для эллиптических систем первого порядка . . . . .	9	Г. М. Жислин. О спектре оператора Шредингера . . . . .	331
И. И. Кадец. О слабой и сильной сходимости . . . . .	13	С. Е. Карапетян. Гармонические квадрики и некоторые линейчатые поверхности конгруэнций . . . . .	335
А. В. Лотоцкий. Об асимптотическом поведении аналитических функций . . . . .	17	Ю. Ф. Коробейник. Об уравнении бесконечного порядка с полиномиальными коэффициентами . . . . .	339
А. В. Погорелов. О преобразовании изометрических поверхностей . . . . .	20	А. В. Малышев. О связи теории распределения нулей $L$ -рядов с арифметикой тернарных квадратичных форм . . . . .	343
К. М. Фишман. О связи метода близких систем в специальных линейных топологических пространствах с некоторыми вопросами теории возмущения линейных операторов в банаховых пространствах . . . . .	22	А. М. Полосуев. Об одной задаче равномерного распределения системы функций . . . . .	346
Г. Гриппун. Функции, аналитические относительно гиперболического оператора с двумя независимыми переменными . . . . .	26	Р. Л. Фрум-Кетков. Гомологические свойства прообразов точек при отображениях многообразий, повышающих размерность . . . . .	349
А. В. Бицадзе. Некорректность задачи Дирихле для уравнений смешанного типа в смешанных областях . . . . .	167	Ф. И. Харшиладзе. Классы насыщения для некоторых процессов суммирования . . . . .	353
Чао-хао. О некоторых типах однородных римановых пространств . . . . .	171	Б. В. Боярский. Общее представление решений эллиптической системы $2n$ уравнений на плоскости . . . . .	543
И. И. Данилюк. Исследование одной задачи с косой производной при помощи системы уравнений Фредгольма . . . . .	175	И. В. Гельман. О некоторых функциональных пространствах и их приложениях к вариационным задачам . . . . .	547
Ю. Лучка. Достаточное условие сходимости метода осреднения функциональных поправок . . . . .	179	Б. Л. Рождественский. О задаче Коши для квазилинейных уравнений . . . . .	551
А. Маневич. Комплекс прямых шестой степени, порождаемый тетраэдralным комплексом . . . . .	183	С. Л. Соболев. О смешанных задачах для уравнений в частных производных с двумя независимыми переменными . . . . .	555
А. В. Погорелов. О регулярности выпуклых поверхностей с регулярной метрикой в пространствах постоянной кривизны . . . . .	186	Сунь Хэ-шэн. Некоторые вопросы бесконечно малых изгибаний поверхностей . . . . .	559
А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. О представлении линейных функционалов в классе разрывных функций . . . . .	188	А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. Об однородных разностных схемах . . . . .	562
Ц. Гохберг. О числе решений однородного сингулярного интегрального уравнения с непрерывными коэффициентами . . . . .	327	И. Шведов. Доказательство теоремы о гомеоморфизме полиэдров и точечных множеств . . . . .	566
		В. М. Арутюян, Р. М. Мурадян и А. А. Соколов. Асимптотическое выражение для вырожденной гипергеометрической функции . . . . .	751

<b>М. М. Вайнберг и Я. Л. Энгельсон.</b> О квадратном корне из линейного оператора в локально выпуклых пространствах . . . . .	755	<b>О. С. Воробьев.</b> Приближенное аналитическое представление плоских сверхзвуковых течений газа . . . . .	77
<b>С. Р. Когалозский.</b> Об универсальных классах алгебр . . . . .	759	<b>Ю. Д. Шмыглевский.</b> О некоторых свойствах осесимметричных сверхзвуковых течений газа . . . . .	78
<b>IV. ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ</b>			
<b>Б. Л. Рождественский.</b> О единственности обобщенного решения задачи Коши для систем квазилинейных уравнений гиперболического типа . . . . .	762	<b>И. И. Ворозич.</b> Некоторые вопросы устойчивости оболочек в большом — Погрешность прямых методов в нелинейной теории оболочек . . . . .	3
<b>М. З. Соломяк.</b> Применение теории полугрупп к исследованию дифференциальных уравнений в пространствах Банаха . . . . .	766	<b>Ю. А. Амензаде.</b> Местные напряжения при изгибе круглого призматического бруса с эллиптическим несосновым отверстием . . . . .	19
<b>Сунь Хэ-шэн.</b> О единственности решения вырождающихся уравнений и жесткости поверхностей . . . . .	770	<b>V. АСТРОНОМИЯ</b>	
<b>И. В. Сухаревский.</b> Об устойчивости решений интегральных уравнений при разрывном варьировании ядра . . . . .	774	<b>В. В. Соболев.</b> О светимости горячих звезд . . . . .	4
<b>Ю. М. Березанский.</b> О краевых задачах для общих дифференциальных операторов в частных производных . . . . .	779	<b>Г. М. Идлис.</b> Практический критерий стационарности или нестационарности конечных самогравитирующих звездных систем . . . . .	99
<b>В. П. Глушко и С. Г. Крейн.</b> Дробные степени дифференциальных операторов и теоремы вложения . . . . .	963	<b>VI. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА</b>	
<b>А. П. Ершов.</b> Об операторных алгорифмах . . . . .	967	<b>М. Э. Майер и Д. В. Ширков.</b> О двухмерной модели Тирринга . . . . .	4
<b>А. Ф. Золин.</b> О приближенном решении полигармонической задачи . . . . .	971	<b>VII. ФИЗИКА</b>	
<b>И. С. Кац.</b> Некоторые общие теоремы о поведении спектральных функций дифференциальных систем второго порядка . . . . .	974	<b>Я. Б. Зельдович, С. Б. Кормер, М. В. Синицын и А. И. Курягин.</b> Температура и теплоемкость плексигласа, скжатого ударной волной . . . . .	20
<b>М. А. Красносельский и Е. И. Пустыльник.</b> Использование дробных степеней операторов при изучении рядов Фурье по собственным функциям дифференциальных операторов . . . . .	978	<b>А. Л. Полякова.</b> О поглощении звука конечной амплитуды в релаксирующей среде . . . . .	20
<b>А. И. Перов.</b> О двухточечной краевой задаче . . . . .	982	<b>Г. В. Слизак, Э. Играш и И. С. Желудев.</b> Об особенностях доменной структуры сегнетоэлектриков, выявляемых при электронномикроскопической визуализации . . . . .	20
<b>А. Я. Познер и И. В. Сухаревский.</b> О разрывах функции Грина смешанной задачи для волнового уравнения и о некоторых дифракционных задачах . . . . .	986	<b>Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль и И. Б. Старый.</b> Тонкая структура рентгеновских $K$ -спектров поглощения титана в титанатах . . . . .	20
<b>Л. Н. Прокопенко.</b> Задача Коши для уравнения типа С. Л. Соболева . . . . .	990	<b>С. В. Вонгозский и М. С. Свирский.</b> К вопросу об отсутствии сверхпроводимости в ферромагнетиках . . . . .	20
<b>П. Е. Соболевский.</b> Обобщенные решения дифференциальных уравнений первого порядка в гильбертовом пространстве . . . . .	994	<b>В. А. Туманян, В. А. Жарков и Г. С. Столярова.</b> Учет псевдотройных процессов при оценке сечения непосредственного образования электронно-позитронных пар электронами . . . . .	20
<b>II. МЕХАНИКА</b>			
<b>В. В. Лавров.</b> Природа масштабного эффекта у льда и прочность ледяного покрова . . . . .	570	<b>А. Балдин и П. Кабир.</b> О возможном существовании второго нейтрального $\pi$ -мезона . . . . .	36
<b>III. ГИДРОМЕХАНИКА</b>			
<b>К. А. Ситников.</b> Инварианты однородной и изотропной турбулентности в сжимаемой вязкой жидкости . . . . .	29	<b>Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый и Е. А. Жураковский.</b> Тонкая структура рентгеновских $K$ -спектров поглощения титана в карбидах . . . . .	36
<b>И. С. Шикин.</b> О точных решениях уравнений одномерной газодинамики с ударными и детонационными волнами . . . . .	33	<b>И. П. Иваненко.</b> О равновесной функции углового распределения частиц в каскадном ливне . . . . .	36
<b>Н. Н. Кочина и Н. С. Мельникова.</b> О неустановившемся движении газа, вытесняемого поршнем, с учетом противодавления . . . . .	192	<b>И. Г. Кесаев.</b> О внутренней неустойчивости дуги с холодным катодом . . . . .	37
<b>IV. ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ</b>			
<b>Б. Л. Рождественский.</b> О единственности обобщенного решения задачи Коши для систем квазилинейных уравнений гиперболического типа . . . . .	762	<b>С. Э. Фриш и Н. А. Матвеева.</b> Исследование механизма разделения инертных газов в разряде постоянного тока . . . . .	37

<b>М. С. Песин и И. Л. Фабелинский.</b> Дисперсия скорости звука и распространение гиперзвука в жидкостях . . . . .	381
<b>А. А. Вирфоломеев, Д. И. Голенко и И. А. Светлоболов.</b> Характеристики электромагнитных каскадов в фотоэмulsionии с учетом влияния среды на процессы излучения . . . . .	575
<b>С. Н. Вернов, В. Ф. Тулинов и А. Н. Чарахчян.</b> 27-дневные вариации интенсивности космических лучей в стратосфере . . . . .	582
<b>А. А. Корчак и С. И. Сыроватский.</b> О возможности преимущественного ускорения тяжелых элементов в источниках космических лучей . . . . .	588
<b>Д. Н. Зубарев и Ю. А. Церковников.</b> Термодинамика сверхпроводников . . . . .	586
<b>В. Т. Хозяинов.</b> К теории множественного образования элементарных возбуждений . . . . .	589
<b>VIII. ГЕОФИЗИКА</b>	
<b>А. С. Монин и А. М. Обухов.</b> Основные типы движений бароклинной атмосферы в поле силы Кориолиса . . . . .	799
<b>Г. В. Розенберг и И. М. Михайлин.</b> Экспериментальное обнаружение эллиптичности поляризации рассеянного света . . . . .	1003
— Световой режим в глубине рассеивающей среды и спектроскопия диспергированных веществ . . . . .	58
<b>Н. Б. Дивари.</b> Об изменениях цвета сумеречного неба . . . . .	62
<b>Л. А. Халфин.</b> Информационная теория интерпретации геофизических исследований . . . . .	211
<b>IX. ОКЕАНОЛОГИЯ</b>	
<b>Л. А. Розенберг.</b> О зональном распределении бактерий в воде дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана . . . . .	795
<b>В. С. Короткевич.</b> Распределение планктона индийского сектора Антарктики . . . . .	1007
<b>К. Н. Несис.</b> Фареро-Исландский порог как зоогеографическая граница для донной фауны . . . . .	378
<b>А. И. Савилоз.</b> Плейстон западной части Тихого океана . . . . .	578
<b>Ю. И. Сорокин и О. И. Кобленц-Мишке.</b> Первичная продукция Японского моря и части Тихого океана, прилегающей к Японии, весной 1957 г. . . . .	1011
<b>X. БИОФИЗИКА</b>	
<b>З. Н. Фалеева.</b> Изменение картины периферической крови мышей при общем облучении с экранированием селезенки и при локальном облучении селезенки . . . . .	1014
<b>Ф. Б. Шапиро и Н. И. Шапиро.</b> Изменение численного соотношения полов у мышей как возможный результат $\gamma$ -облучения эмбрионов . . . . .	1018
<b>XI. ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА</b>	
<b>Д. И. Шилькрут.</b> К теории развития реальных микротрещин в твердых телах в процессах деформации . . . . .	69
<b>М. Б. Макогон, В. Е. Панин, В. Ф. Суховаров, Л. П. Абрамец, А. Д. Коротаев и Н. А. Щербакова.</b> О роли внешнего напряжения в разупрочнении при пластической деформации . . . . .	219
<b>И. А. Одинг и В. Н. Геминов.</b> Новая закономерность длительной прочности . . . . .	222
<b>А. Г. Лесник.</b> Межатомное взаимодействие в сплавах системы железо-хром . . . . .	385
<b>Л. В. Тихонов.</b> К вопросу об изучении тонкой кристаллической структуры по интенсивностям дифракционных линий. Чистые металлы . . . . .	389
<b>Ю. А. Багаряцкий, Г. И. Носова и Т. В. Тагунова.</b> Закономерности образования метастабильных фаз в сплавах на основе титана . . . . .	593
<b>В. П. Федотов и А. М. Самарин.</b> Растворимость азота в жидком железе и расплавах железа и кремния . . . . .	597
<b>В. И. Шабалин.</b> О разрыве в кривых усталости дуралюмина . . . . .	600
<b>Ю. А. Багаряцкий и Ю. Д. Тяпкин.</b> Об атомном строении твердых растворов хрома в никеле . . . . .	806
<b>Г. В. Самсонов и В. С. Нешпор.</b> О связи работы выхода электронов из гексаборидов щелочно- и редкоземельных металлов с их электронным строением . . . . .	1021
<b>XII. ХИМИЯ</b>	
<b>Б. А. Арбузов и З. Г. Исаева.</b> О продуктах реакции окисей $\alpha$ -пинена и $\Delta^3$ -карена с уксусным ангидридом . . . . .	73
<b>В. Г. Воронин, О. Н. Толкачев и Н. А. Преображенский.</b> Синтез радиоактивного тубокурарина . . . . .	77
<b>В. Зеленцов, И. А. Савич и Викт. И. Спицын.</b> К вопросу о стереохимии	111

внутрикомплексных соединений			
ванадила . . . . .	80	вивильными мономерами . . . . .	609
<b>И. Н. Назаров, И. И. Назарова и И. В. Торгов.</b> Синтез полиеновых альдегидов и кетонов конденсацией ацеталей альдегидов с виниловым и изопропениловым эфирами . . . . .	82	<b>Ю. В. Морачевский и Е. Н. Егорова.</b> О растворах кремневой кислоты в ацетоне . . . . .	612
<b>А. М. Рубинштейн, Ю. А. Эльтеков и К. И. Словецкая.</b> Хемосорбция изопропилового спирта на катализаторах — ферроалюмогелях . . . . .	86	<b>А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая и Л. С. Исаева.</b> Синтез ароматических металлоорганических соединений висмута через диазосоединения . . . . .	614
<b>А. А. Баландин, Е. И. Карпейская и А. А. Толстопятова.</b> Исследование катализитической дегидрогенации углеводородов и спиртов над металлическим рением . . . . .	227	<b>Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова и В. С. Этлис.</b> Получение и свойства некоторых трихлортитаналюксисоединений с вторичными и третичными алкильными группами . . . . .	618
<b>М. Г. Гоникберг и А. И. Китайгородский.</b> К вопросу о влиянии давления на скорость пространственно затрудненных реакций . . . . .	231	<b>Л. М. Розенберг, А. В. Топчиев, И. Б. Ушакова, И. С. Генех, Н. И. Ляшкевич, Е. М. Терентьева и П. А. Никитина.</b> Исследование парафиновых углеводородов керосиновой фракции акташской нефти Ромашкинского месторождения . . . . .	621
<b>Н. И. Гришко и Е. Н. Гурьянова.</b> Подвижность RS-групп в органических тиосульфонатах (сульфонсульфидах) . . . . .	235	<b>Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский и Р. А. Карабанов.</b> О механизме реакции катализитического гидрогенизации фуранового цикла . . . . .	625
<b>И. И. Липилина.</b> Строение многоядерных двухзарядных уран-кислородных комплексов и их размещение в структуре водного раствора . . . . .	238	<b>Ю. А. Жданов, Г. А. Крольченко и С. И. Уварова.</b> Новые углеродзамещенные производные гликозы . . . . .	811
<b>И. Н. Назаров, Л. И. Иванова и Б. А. Руденко.</b> Дегидрирование несимметричного метилизопропилэтилена и его смесей с тетраметилэтиленом . . . . .	242	<b>Б. А. Захаров, В. И. Иванов, Г. А. Крылова и Н. Г. Вьюнова.</b> Молекулярная гомогенность и свойства целлюлозы . . . . .	814
<b>Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов и М. Г. Воронков.</b> Трис(триоргансилил)ваднадаты . . . . .	246	<b>Ю. Г. Мамедалиев, М. М. Гусейнов и Ф. А. Мехтиева.</b> Получение четыреххлористого углерода хлорированием метана в кипящем слое катализатора . . . . .	817
<b>Г. Б. Равич и Б. Н. Егоров.</b> Исследование полиморфизма N-этил-3,4-динитропиррола . . . . .	259	<b>А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Б. Белявский.</b> Теломеризация этилена с тетрахлорэтиленом . . . . .	821
<b>К. А. Андрианов и Н. В. Делазари.</b> Синтез некоторых кремнийорганических и титанкремнийорганических соединений . . . . .	393	<b>О. А. Реутов, О. А. Птицына и Ху Хун-вен.</b> Синтез ртутьоорганических соединений через соли диарилйодония . . . . .	825
<b>А. И. Григорьев, А. В. Новоселова и К. Н. Семененко.</b> Соединения окси-ацетата бериллия с сернистым ангидридом . . . . .	397	<b>Т. В. Шереметева и Т. А. Трушкова.</b> Новый метод получения N-метилимида цитраконовой кислоты . . . . .	828
<b>И. Р. Кричевский, Г. Ф. Ивановский и Е. К. Сафонов.</b> Растворимость тетрайодида кремния в неводных растворителях . . . . .	400	<b>Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Н. И. Тюнькина и И. М. Кузнецова.</b> Об ограниченной применимости правила Ауверса — Скита к стереоизомерным диалкилцикланам . . . . .	1025
<b>А. Н. Несмеянов, Л. И. Емельянова и Л. Г. Макарова.</b> Синтез ароматических соединений германия посредством арилдиазонийборофторидов . . . . .	403	<b>И. А. Коршунов, Л. Н. Вертиolina, Г. А. Разуваев, Ю. А. Сорокин и Г. А. Домрачев.</b> Полярографическое восстановление некоторых хром-ароматических соединений сэндвичевого строения . . . . .	1029
<b>В. А. Пономаренко, Г. Я. Взенкова и Ю. П. Егоров.</b> Алкилгерманийгидриды и алкилгерманийдейтериды . . . . .	405	<b>О. А. Реутов, О. А. Птицына и Н. Б. Стяжкина.</b> Разложение несимметричных солей диарилйодония порошком висмута в присутствии треххлористого висмута . . . . .	1032
<b>А. В. Топчиев и В. Л. Вейсер.</b> Гидрогенизация некоторых несимметричных диарилэтанов . . . . .	409	<b>XIII. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
<b>Н. Б. Барановская, М. З. Захарова, А. И. Мизикин и А. А. Берлин.</b> Катализитическое отверждение полидиметилсилоксана при комнатной температуре . . . . .	603	<b>Г. М. Будов и В. В. Лосев.</b> Изучение электродных процессов на амальгаме цинка методом радиоактивных индикаторов . . . . .	90
<b>Б. Н. Долгов, Ю. И. Худобин и Н. П. Харитонов.</b> Новый метод синтеза три(триалкил(арил)силил)боратов . . . . .	607	<b>Ф. И. Вилесов, Б. Л. Курбатов и А. Н. Теренин.</b> Масс-спектрометрическое исследование фотоионизации и фотодиссоциации паров аминов . . . . .	94
<b>В. В. Коршак, К. К. Мозгова и М. А. Школина.</b> О получении при-			

А. Каргин, Н. Ф. Бакеев и Х. Вергин. О возникновении геометрических упорядоченных структур в аморфных полимерах . . . . .	97	Н. В. Николаева-Федорович, Л. А. Фокина и О. А. Петрий. Влияние неорганических и органических катионов на восстановление аниона $\text{PtCl}_4^-$ на ртутном капельном электроде . . . . .	639
Н. Карцев, Я. К. Сыркин, В. Ф. Миронов и Е. А. Чернышев. Дипольные моменты некоторых кремний-органических соединений . . . . .	99	В. С. Островский, Т. А. Амфитеатрова и Б. Я. Ямпольский. О влиянии окисных пленок и адсорбционно-активной среды на ползучесть медной проволоки . . . . .	643
А. Клейменов и А. Б. Налбандян. К вопросу о роли озона в инициировании реакций окисления насыщенных газообразных углеводородов . . . . .	103	В. П. Павлов и Г. В. Виноградов. Упруго-прочностные свойства пластичных дисперсных систем в связи с явлением тиксотропии . . . . .	646
П. Никитин и О. А. Есин. О кинетике ионного обмена между металлом и шлаком . . . . .	106	Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг и Б. А. Трубицын. Равновесное распределение дейтерия при водородном обмене с жидким хлористым водородом . . . . .	646
М. Скуратов и М. П. Козина. Темпера- тура горения тетрагидропирана . . . . .	109	Я. И. Герасимов, А. А. Вечер и В. А. Гейдеих. Термодинамические свойства твердых растворов $\text{Cu}-\text{Ni}$ и $\text{Fe}-\text{Co}$ . . . . .	831
Н. Шэн-кин, А. Н. Праведников и С. С. Медведев. О механизме сшивания полимерных цепей под действием гамма-излучения . . . . .	254	М. Е. Дяткина и Я. К. Сыркин. Трехцентровые орбиты и строение циклопропана и других соединений с трехчленными кольцами . . . . .	834
И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская. Конвективная диффузия в жидких растворах при турбулентном режиме . . . . .	258	Н. Н. Москвитин, М. М. Дубинин и А. И. Сарахов. Адсорбция паров воды на кристаллических порошках галогенидов серебра и свинца . . . . .	837
Л. Розенфельд и В. П. Персианцева. Влияние адсорбции летучих ингибиторов на электрохимическое поведение железа . . . . .	260	И. Б. Рабинович и З. В. Волохова. Влияние замещения водорода дейтерием на поляризуемость молекул . . . . .	844
Н. Тихомирова, Б. В. Лукин, Л. Л. Разумова и В. В. Воеводский. Исследование строения продуктов карбонизации углеродсодержащих веществ методом электронного paramagnитного резонанса и рентгенографии . . . . .	264	Ю. С. Саясов. О равновесной ионизации, создаваемой частицами пыли . . . . .	848
И. Жданов и А. Н. Фрумкин. Поляграфия иона тропилия . . . . .	412	В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов и М. А. Прокурин. Влияние концентрации нитрата натрия в водном растворе на степень его радиолитического превращения . . . . .	852
Л. Г. Каганер. Изотерма адсорбции азота при низких давлениях . . . . .	416	А. М. Бродский, Ю. А. Колбановский, Е. Д. Филатова и А. С. Чернышева. О радиолизе гептана . . . . .	1035
А. Клейменов и А. Б. Налбандян. Исследование реакции низкотемпературного окисления метана, инициированной атомами кислорода, образующимися при термическом распаде озона . . . . .	420	С. Г. Зайцев и Р. И. Солоухин. К вопросу о воспламенении адиабатически нагретой газовой смеси . . . . .	1037
И. Кричмар. О масштабах структурного таяния при электрохимической полировке металлов . . . . .	424	И. Г. Киселева и Б. Н. Кабанов. Об образовании и электрохимических свойствах кристаллических модификаций двуокиси свинца . . . . .	1042
А. Осипов и И. К. Шеломов. К вопросу о гидратации ионов в водных растворах . . . . .	428	С. М. Когарко, В. И. Скобелкин и А. Н. Казаков. Взаимодействие ударных волн с фронтом пламени . . . . .	1046
И. Скобелкин. О термодинамическом равновесии поверхностей сильного разрыва . . . . .	431	В. П. Смилга и Б. В. Дерягин. Роль поверхностных свойств полупроводника в явлениях адгезии . . . . .	1049
П. Тимофеев и А. А. Воскресенский. Исследование механизма внутренней диффузии методом рентгеновской дифракции . . . . .	434	Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макулыцкий, Ю. С. Лазуркин и В. В. Воеводский. Исследование спектров э. п. р. некоторых полимеров, облученных при $77^\circ\text{K}$ . . . . .	1053
Д. Ягодовский. Изучение адсорбции паров бензола на пленках палладия . . . . .	629	<b>XIV. ГЕОХИМИЯ</b>	
С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов и А. Е. Шилов. Изучение кинетики рекомбинации трифенилметильных радикалов методом электронного paramagnитного резонанса . . . . .	632	Д. С. Коржинский. Гидротермальная кислотно-щелочная дифференциация . . . . .	267
А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Германиевый электрод с р-п-переходом . . . . .	632	Р. В. Тейс, Т. С. Громова и С. Н. Кочеткова. Изотопный состав природных фосфатов . . . . .	1057
Ю. Кожевников, О. В. Травин и Е. Н. Ярхо. Влияние $\text{CaF}_2$ на распределение фосфора между жидким железом и железисто-известковыми шлаками . . . . .	635		

## XV. БИОХИМИЯ

Н. Г. Доман, Л. Н. Хаджи-Мурат и С. Е. Демина. Единство и особенности пуги ассимиляции углерода различными видами растений . . . . . 111

В. В. Оллель и Т. П. Серебреникова. Структурные белки гладкой мышцы . . . . . 271

Н. М. Полякова и К. С. Кабак. Об альбумине периферических нервов . . . . . 275

А. Н. Белозерский и И. Б. Наумова. О полисахаридных фракциях *Actiputusces gigas* и *Actinoputusces aegaeocis* . . . . . 441

Г. А. Деборин, Г. Ф. Иващенко и М. И. Быстрова. Исследование комплексов яичного альбумина с каротином . . . . . 650

Н. Г. Доман и С. Г. Ваклинова. Влияние разных форм азота на состав меченых продуктов фотосинтеза у кукурузы и фасоли . . . . . 653

О. В. Казакова, В. Н. Орехович и В. О. Шпиктер. О природе связей, расщепляемых коллагеназой . . . . . 657

А. И. Оларин и К. Б. Серебропольская. Действие рибонуклеазы, включенной в коацерватные капли . . . . . 661

А. А. Тустановский и Т. И. Иванова. О дезаминировании *d*-саркоплазмы в нормальных и опухолевых тканях . . . . . 665

Г. Х. Буняян и А. С. Оганесян. Действие инсулина на образование аммиака в почках и выделение его с мочой . . . . . 855

А. Д. Егоров. Некоторые особенности химического состава чозении крупночешуйной . . . . . 859

Л. В. Метлицкий и В. М. Цехомская. Биохимическая природа физиологических заболеваний яблок . . . . . 863

Б. А. Рубин и А. В. Михеева. Влияние ионизирующей радиации на химический состав митохондрий . . . . . 867

М. А. Тер-Карапетян. Особенности аминокислотного состава дрожжевых организмов при аэробной ассимиляции глюкозы и ксилозы . . . . . 870

А. А. Краснозский и А. В. Умрихина. Использование соединений двухвалентного железа и аскорбиновой кислоты в качестве доноров электрона при фотохимических реакциях пурпуринов и хлорофилла в водных средах . . . . . 1061

В. Л. Кретович, А. А. Бундель, М. Р. Фрашери и Н. В. Боровикова. Об участии гидроксиламина в синтезе аминокислот в растениях . . . . . 1065

М. К. Михайлов. Идентификация кемпферола в табаке . . . . . 1068

И. Н. Петренко и А. А. Карасикова. Аминокислотный состав белков в процессе созревания половых продуктов у салаки Рижского залива . . . . . 1071

А. С. Цыперович. Инактивация химотрипсиногена азотистой кислотой . . . . . 1073

## XVI. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Д. М. Чижиков и А. М. Гринько. Получение и свойства йодидного ниобия . . . . .

Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков, Э. Ф. Коуба, И. Ф. Копп, А. М. Розен, Н. А. Тер-Оганесов и Н. И. Загарская. Разделение металлов методом обменной экстракции . . . . . 445

В. А. Каргин, В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская и Е. Я. Яминская. К вопросу о механизме разрушения волокна . . . . . 668

А. М. Розен. Импульсный метод определения емкости насадки и исследование поведения жидкости в аппаратуре . . . . . 671

З. Н. Цилосани. О физико-химическом взаимодействии среды с затвердевшими цементным камнем, строительными растворами и бетонами . . . . . 674

Д. А. Эпштейн, Н. М. Ткаченко, М. А. Миниович и Н. В. Добровольская. Двухступенчатый катализатор окисления аммиака . . . . . 874

А. С. Шевляков, В. С. Этлис, К. С. Минскер, Л. М. Дегтярева, Г. Т. Федосеева и М. М. Кучеренко. Получение изотактического полистирола . . . . . 1076

**XVII. ГЕОЛОГИЯ**

Н. А. Белов и Н. Н. Лапина. Новые данные о стратификации донных отложений Арктического бассейна Северного Ледовитого океана . . . . . 113

Н. С. Бескровный. Нефтепроявления в вулканических трубках Сибирской платформы . . . . . 119

М. Ф. Дашко и С. П. Гридина. Новые данные по расщеплению угольных пластов Карагандинского бассейна . . . . . 123

Г. М. Гапеева и Н. П. Ворбицкая. Эруптивная гипербазитовая брекчия Южного Урала . . . . . 23

С. И. Миронов, В. Г. Пущило и С. И. Воробьев. Асфальтоподобный битум верховья р. Мархи в Якутии . . . . . 28

С. А. Топорец. Влияние минералогического состава минеральных примесей на электропроводность каменных углей . . . . . 28

М. Г. Гросальд. Восточно-Тувинский район четвертичных вулканов . . . . . 445

Е. С. Кутейников. Тектоника между речьями Оленека, Мархи, Муны и Линде . . . . . 45

Ю. С. Маймин. О возрасте сумурлинской свиты на Горном Алтае . . . . . 45

А. К. Матвеев и Е. Г. Мартынов. Зависимость скорости ультразвука в ископаемых углях от степени их метаморфизма . . . . . 45

Л. П. Пирожников. Верхняя юра архипелага Земля Франца-Иосифа . . . . . 46

Е. С. Рассказова. Континентальные каменноугольные отложения Тунгусского бассейна . . . . . 46

С. И. Шевцов. О сопоставлении байских и мосоловских отложений по фауне остракод . . . . . 46

Г. М. Власов и М. М. Василевский. Зональность измененных пород Срединного Камчатского хребта . . . . . 67

В. А. Горин. Генетические зоны нефтегазоносности Южной Каспийской

впадины и происхождение нефти и газа . . . . .	683	содержащих стекол и продуктов их вспучивания . . . . .	289
<b>В. И. Драгунов.</b> Находка <i>Sabellidites</i> в синийских отложениях западного обрамления Тунгусской синеклизы	685	<b>В. В. Корчагин и В. М. Винокуров.</b> О так называемых сидеритовых конкрециях из нижнеловских отложений Ульяновского Поволжья . . . . .	1100
<b>А. П. Шмогоз.</b> К вопросу о взаимоотношении грейзенов и скарнов . . . . .	687	<b>В. П. Рахманов.</b> О гипергенном магнетите в коре выветривания железистых кварцитов Курской магнитной аномалии (КМА) . . . . .	1103
<b>Ю. Р. Бэкер.</b> О стратиграфическом положении уксих отложений на Южном Урале . . . . .	879		
<b>В. В. Изаноз.</b> Таллий в эндогенных месторождениях Урала . . . . .	883	<b>XX. ПОЧВОВЕДЕНИЕ</b>	
<b>М. А. Камалетдинов, Р. А. Камалетдинов и И. А. Якупов.</b> Жединский ярус на западном склоне Южного Урала . . . . .	886	<b>Л. И. Вигоров.</b> Особенности каталазы подзолистой почвы . . . . .	1107
<b>А. Я. Крылов и Ю. И. Силин.</b> Время метаморфизма древних отложений северной зоны Тянь-Шаня . . . . .	888		
<b>К. Д. Помазков.</b> О роли тектонических структур в размещении герцинских интрузий Северного Тянь-Шаня . . . . .	892	<b>XXI. ПАЛЕОНТОЛОГИЯ</b>	
<b>А. П. Тарков.</b> К вопросу о тектоническом строении Южно-Минусинской котловины в конце животного века . . . . .	896	<b>А. Д. Слюсарева.</b> Роды <i>Licharewia</i> Ейог и <i>Permospirifer</i> Kulikov в Казанском море Русской платформы . . . . .	127
<b>М. М. Чарыгин и Ю. М. Васильев.</b> Новые данные по стратиграфии палеогена полуострова Бузачи . . . . .	900	<b>В. Е. Руженцев.</b> Два новых рода гониатитов в нижнем намюре Южного Урала . . . . .	293
<b>В. Н. Шилов и О. К. Калишевич.</b> К вопросу об условиях образования пород спилито-кератофировой формации . . . . .	902	<b>Я. А. Бирштейн.</b> Древнейший представитель отряда десятиногих ракообразных <i>Protoclytiopsis antiqua</i> gen. nov. sp. nov. из пермских отложений Западной Сибири . . . . .	477
<b>Г. Н. Брозков.</b> О зональности и стадийности процессов минералообразования в терригенных породах нижнего аалена юго-восточного Дагестана . . . . .	1079	<b>К. В. Миклухо-Маклай.</b> О филогении и стратиграфическом значении палеозойских лаген . . . . .	481
<b>А. М. Лурье.</b> О гипсах в отложениях среднего и верхнего девона в юго-западной части Чаткальского хребта	1083	<b>В. Г. Очев.</b> Новые данные по фауне триасовых позвоночных Оренбургского Приуралья . . . . .	485
<b>И. А. Петерсилье.</b> Углеводородные газы интрузивных массивов центральной части Кольского полуострова . . . . .	1086	<b>В. Е. Руженцев.</b> О нахождении на Южном Урале рода <i>Delepinoceras</i> (отряд гониатитов) . . . . .	489
<b>М. А. Ратеев и И. В. Хвороза.</b> Некоторые особенности минералогического состава каменноугольных и нижнепермских аргиллитов Южного Урала . . . . .	1090	<b>В. Н. Владимирович.</b> О находке остатков <i>Neocalamites</i> с сохранившимися стрибилиами . . . . .	695
<b>В. Т. Фролов.</b> Фациальные условия образования карбонатных конкреций среднеюрских и верхней части нижнеюрских отложений Дагестана	1094	<b>А. Б. Маслов.</b> О случае факультативного паразитизма у археозиат . . . . .	699
		<b>В. Н. Шиманский.</b> О протоконхе бактрионидей . . . . .	702
		<b>З. А. Антонова.</b> К вопросу об эволюции некоторых представителей офтальмидинд на примере развития их в юрское время в бассейне р. Лабы . . . . .	913
		<b>Н. П. Сувороза.</b> Новые трилобиты нижнего кембрия Якутии . . . . .	917
		<b>XXII. ЦИТОЛОГИЯ</b>	
		<b>В. Г. Конарев.</b> О разнокачественности ядер, возникающих путем амитоза . . . . .	297
		<b>А. К. Рябуха.</b> Реактивное торможение клеточного деления адреналином в эпителии роговицы крыс, лишенных надпочечников . . . . .	493
		<b>XXIII. ГИСТОЛОГИЯ</b>	
		<b>Л. Б. Берлин.</b> Гистологические изменения эпидермиса человека при аутопластике . . . . .	300
		<b>Г. С. Кванихидзе.</b> Развитие эпителиальной выстилки пищевода домашних кур . . . . .	304
			VII

<b>Е. Г. Абрамова.</b> Развитие щитовидной железы и гипофиза у бронзовой идейки . . . . .	496	932
<b>З. П. Жемкова.</b> К вопросу о типе плаценты кошки . . . . .	500	
<b>А. А. Манина.</b> Включение и распределение метионина $S^{35}$ в головном мозге белых крыс . . . . .	504	520
<b>Н. Г. Хлопин и Н. М. Чистова.</b> Фосфатазная активность эндотелия в тканевых культурах . . . . .	508	936
<b>А. И. Брауде.</b> О взаимоотношениях кровеносного и лимфатического русел в лимфатических узлах . . . . .	706	
<b>С. Г. Кулькин.</b> О межнейрональных связях в ганглиях мочевого пузыря человека в период эмбриогенеза .	709	
<b>Я. А. Винников и Л. К. Титова.</b> Наличие и распределение сукциногидразы и цитохромоксидазы в кортиевом органе животных, находящихся в состоянии относительного покоя и в условиях звукового воздействия . . . . .	921	138
<b>Н. В. Донских.</b> Исследование эпителия амниотической оболочки человека с помощью некоторых гистологических методов . . . . .	925	524
<b>К. А. Карапетян.</b> Развитие слизистой оболочки языка и ее иннервация в эмбриогенезе у человека . . . . .	928	
<b>Я. А. Винников.</b> Гистохимические исследования рецепторных структур (слуховых лягушек и гребешков) вестибулярной части лабиринта млекопитающих . . . . .	1111	1115
<b>XXIV. ГЕНЕТИКА</b>		
<b>З. В. Лебедева.</b> Влияние чужеродной пыльцы на процесс оплодотворения у кукурузы . . . . .	512	
<b>В. А. Струнников.</b> Получение двухотцовских андрогенетических гибридов у тутового шелкопряда . . . . .	516	
<b>Н. П. Дубинин.</b> Количественная зависимость между дозой ионизирующих излучений и их опасностью для наследственности человека . . . . .	713	
<b>В. С. Кирпичников.</b> Степень гетерогенности популяций сазана и гибридов сазана с карпом . . . . .	716	
<b>XXV. ЭКОЛОГИЯ</b>		
<b>М. А. Летичевский.</b> К вопросу об озимых и яровых рисах у белорыбицы <i>Stenodus leucichthys</i> (Güldenstädt)	131	
<b>В. Н. Фурсов.</b> Дождевые черви на травяных и хлопковых полях Южной Туркмении . . . . .	134	
<b>И. В. Стебаев.</b> Роль почвенных беспозвоночных в развитии микрофлоры почв Субарктической (на примере личинок <i>Tipulidae</i> , <i>Diptera</i> ) . . . . .	720	
<b>XXVI. ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>		
<b>Э. Д. Мордухай-Болтовская.</b> Предварительные данные по питанию хищных кладоцер <i>Leptodora Kindtii</i> и <i>Bythotrephes</i> . . . . .	723	
<b>XXVII. МИКРОБИОЛОГИЯ</b>		
<b>В. И. Ушакова.</b> Условия образования витамина $B_{12}$ культурой <i>Bacillus megatherium</i> . . . . .		520
<b>Н. В. Заварзина и А. Е. Проценко.</b> О лизисе культур <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Pringh. . . . .		936
<b>XXVIII. МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ</b>		
<b>Н. В. Дылис.</b> О происхождении брахикалист у <i>Larix</i> . . . . .		
<b>Н. А. Соловьевева.</b> К изучению формирования и развития <i>Agropyrum repens</i> (L.) R. B. . . . .		
<b>XXIX. ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ</b>		
<b>Л. А. Шавров.</b> Некоторые общие морфолого-анатомические черты изменчивости растений при переселении в Полярно-альпийский ботанический сад . . . . .		308
<b>С. Я. Краевой.</b> О приспособительных изменениях корневых систем древесных растений на солонцах . . . . .		
<b>XXX. ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ</b>		
<b>Ю. В. Ракитин и И. Л. Шидловская.</b> О детоксикации некоторых синтетических веществ в растении . . . . .		142
<b>Н. А. Сатарова.</b> К вопросу о превращении тиомочевины, меченной $S^{35}$ , в клубнях картофеля . . . . .		526
<b>А. Ф. Клешнин, И. А. Шульгин и М. М. Боковая.</b> Об удельной теплопроводности и связанной воде растений . . . . .		940
<b>Е. И. Ратнер и И. Н. Доброхотова.</b> К познанию природы влияния витаминов на синтетическую активность корней при усвоении растением минерального азота . . . . .		944
<b>XXXI. ЗООЛОГИЯ</b>		
<b>И. Б. Бирман.</b> О распространении и нерестовых миграциях горбуши ( <i>Oncorhynchus gorbuscha</i> Walb.) в северо-западной части Тихого океана		
<b>В. В. Богачев.</b> Рыбы понтического моря		
<b>И. С. Даревский.</b> Естественный партеногенез у некоторых подвидов скальной ящерицы <i>Lacerta saxicola</i> Eversmann . . . . .		727
<b>К. Б. Городков.</b> <i>Helomyzidae</i> (Diptera) как синантропы в условиях севера Якутской АССР . . . . .		730
<b>Р. П. Зимина и М. А. Меркова.</b> Новые данные по экологии тянь-шаньской мышовки ( <i>Sicista tianschanica</i> Salen)		948
<b>XXXII. МОРФОЛОГИЯ</b>		
<b>Ф. С. Замбриборщ.</b> Об особенностях строения кровеносной системы		1119

умбры ( <i>Umbra krameri</i> Walbaum)			
в связи с использованием плавательного пузыря как дополнительного органа дыхания . . . . .			
<b>А. Г. Шаров.</b> О структуре конечностей и способе передвижения <i>Moniga</i> и <i>Thysaniga</i> (Insecta, Apterygota)	149	<b>С. Е. Клейненберг.</b> К вопросу о происхождении китообразных . . . . .	959
<b>XXXIII. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ</b>		<b>XXXV. ФИЗИОЛОГИЯ</b>	
<b>С. А. Иванова.</b> Рост индуцированных опухолей скелетных тканей крыс в условиях разного минерального обмена . . . . .		<b>Я. А. Meerсон.</b> К вопросу о развитии функции отвлечения и обобщения	156
<b>Т. А. Беднякова и В. Н. Верейская.</b> Обеззараживающее действие высоких температур на зараженные пебриной ( <i>Nosema bombycis</i> Naeg.) яйца тутового шелкопряда (Бомбух тоги L.) на разных стадиях диапаузного цикла развития . . . . .	532	<b>Н. Н. Приоров, С. В. Андреев и Т. И. Черкасова.</b> Значение кобаламина для восстановления функций руки человека после перерыва периферических нервов . . . . .	312
<b>XXXIV. ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ</b>	737	<b>Ю. С. Чечулин.</b> Нарушение тонуса сосудов сердца человека при коронарной недостаточности . . . . .	316
<b>В. Н. Жеденов.</b> Основные особенности формирования и развития сердца у высших плацентарных животных и у человека в историческом освещении . . . . .	152	<b>В. А. Евсеев.</b> К физиологическому анализу механизмов развития столбнячной интоксикации . . . . .	741
		<b>З. В. Денисова.</b> О явлениях расхождения ответных реакций ребенка . . . . .	1122
		<b>XXXVI. ЭМБРИОЛОГИЯ</b>	
		<b>А. И. Ирихимович и М. П. Статова.</b> Сравнительно-морфологическое исследование развития гипофиза костистых рыб . . . . .	1126
		<b>XXXVII. ПАРАЗИТОЛОГИЯ</b>	
		<b>Д. Н. Засухин, Е. А. Шевкунова и Б. Е. Карулин.</b> Паразит, сходный с токсоплазмами, в головном мозгу полевок . . . . .	1129

# АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ\*

Абрамец Л. П. XI, 219  
 Абрамова Е. Г. XXIII, 496  
 Амензаде Ю. А. IV, 356  
 Амфитеатрова Т. А. XIII, 643  
 Аудреев С. В. XXXV, 312  
 Андрианов К. А. XII, 393  
 Антонова З. А. XXI, 913  
 Арбузов Б. А. XII, 73  
 Арсеньева М. А. X, 589, 799  
 Арутюнян В. М. I, 751  
 Ассман А. В. XXVI, 932  
 Багаряцкий Ю. А. XI, 593,  
                                   806  
 Бакеев Н. Ф. XIII, 97  
 Баландин А. А. XII, 227  
 Балдин А. VII, 361  
 Барабановская Н. Б. XII, 603  
 Беднякова Т. А. XXXIII,  
                                   737  
 Беккер Ю. Р. XVII, 879  
 Белов Н. А. XVII, 115  
 Белов Н. В. XVIII, 473  
 Белозерский А. Н. XV, 441  
 Бельский И. Ф. XII, 625  
 Белявский А. Б. XII, 821  
 Березанский Ю. М. I, 959  
 Берестнев В. А. XVI, 668  
 Берлин А. А. XII, 603  
 Берлин Л. Б. XXXIII, 300  
 Бескровный Н. С. XVII, 119  
 Бирман И. Б. XXXI, 146  
 Бирштейн Я. А. XXI, 477  
 Бицалзе А. В. I, 167  
 Бобиков П. И. XVI, 445  
 Бобинова Л. М. XII, 618  
 Богачев В. В. XXXI, 727  
 Боковая М. М. XXX, 940  
 Боровикова Н. В. XV, 1065  
 Бочаров Ю. С. X, 799  
 Бочарова Е. М. X, 802  
 Боярский Б. В. I, 543  
 Брауде А. И. XXXIII, 706  
 Бриль М. Н. VII, 201  
 Бровков Г. Н. XVII, 10 9  
 Бродский А. М. XIII, 1035  
 Бубнов Н. Н. XIII, 629, 1053  
 Будников П. П. XIX, 289  
 Будов Г. М. XIII, 90  
 Бундель А. А. XV, 1065  
 Бунятиян Г. Х. XV, 855  
 Быстрова М. И. XV, 650  
 Вайнберг М. М. I, 755  
 Вайнштейн Э. Е. VII, 201,  
                                   365  
 Вайсберг С. Э. XIII, 831  
 Вайсер В. Л. XII, 409  
 Ваклинова С. Г. XV, 653  
 Вағфоломеева А. А. VII, 785  
 Варшавский Я. М. XIII, 831  
 Василевский М. М. XVII, 679  
 Васильев Ю. М. XVII, 900  
 Вербицкая Н. П. XVII, 281  
 Вергин Х. XIII, 97  
 Верейская В. Н. XXXIII,  
                                   737  
 Вернов С. Н. VII, 788  
 Вертулина Л. Н. XII, 1029  
 Вечер А. А. XIII, 834  
 Взенкова Г. Я. XII, 405  
 Вигоров Л. И. XX, 1107  
 Вилесов Ф. И. XIII, 94  
 Винников Я. А. XXIII, 921,  
                                   1111  
 Виноградов Г. В. XIII, 646  
 Винокуров В. М. XIX, 1100  
 Владимирович В. П. XII,  
                                   695  
 Власов Г. М. XVII, 679  
 Воеводский В. В. XIII, 264,  
                                   1053  
 Волохова З. В. XIII, 844  
 Вонсовский С. В. VII, 204  
 Воробьев О. С. III, 778  
 Воробьева С. И. XVII, 284  
 Ворович И. И. IV, 37, 196  
 Воронин В. Г. XII, 77  
 Воронков М. Г. XII, 246  
 Воскресенский А. А. XIII,  
                                   434  
 Выюнова Н. Г. XII, 814  
 Гапеева Г. М. XVII, 281  
 Гатовская Т. В. XVI, 668  
 Гейдрих В. А. XIII, 834  
 Гельман И. В. I, 547  
 Геминов В. Н. XI, 222  
 Генех И. С. XII, 621  
 Герасимов Я. И. XIII, 834  
 Гиндин Л. М. XVI, 445  
 Глушко В. П. I, 963  
 Голенко Д. И. VII, 785  
 Гоникберг М. Г. XII, 231  
 Горин В. А. XVII, 683  
 Городков К. Б. XXXI, 948  
 Гохберг И. Ц. I, 327  
 Граевский Э. Я. X, 381  
 Григорьев А. И. XII, 397  
 Гридица С. П. XVII, 123  
 Грилько А. М. XVI, 278  
 Гришко Н. И. XII, 235  
 Громова Т. С. XIV, 1057  
 Гросвальд М. Г. XVII, 449  
 Гу ЧАО-ХАО I, 171  
 Гурьянова Е. Н. XII, 235  
 Гусейнов М. М. XII, 817  
 Данилюк И. И. I, 9, 175  
 Даревский И. С. XXXI, 730  
 Дацко М. Ф. XVII, 123  
 Деборин Г. А. XV, 650  
 Дегтярева Л. М. XVI, 1076  
 Делазари Н. В. XII, 393  
 Делицин И. С. XVIII, 691  
 Делоне Н. Л. X, 582  
 Демина С. Е. XV, 111  
 Денисова З. В. XXXV, 1122  
 Дерягин Б. В. XIII, 1049  
 Диварин Н. Б. VIII, 795  
 Добровольская Н. В. XVI, 874  
 Доброхотова И. Н. XXX, 944  
 Долгов Б. Н. XII, 246, 607  
 Доман Н. Г. XV, 111, 653

Домрачев Г. А. XII, 1029  
 Донских Н. В. XXIII, 925  
 Драгунов В. И. XVII, 685  
 Дубинин М. М. XIII, 840  
 Дубинин Н. П. XXIV, 713  
 Дыллис Н. В. XXVIII, 138  
 Дьячковский Ф. С. XIII, 629  
 Дяткина М. Е. XIII, 837  
 Евсеев В. А. XXXV, 741  
 Егоров А. Д. XV, 859  
 Егоров Б. Н. XII, 250  
 Егоров Ю. П. XII, 405  
 Егорова Е. Н. XII, 612  
 Емельянова Л. И. XII, 403  
 Ерусалимчик И. Г. XIII, 632  
 Ершов А. П. I, 967  
 Есин О. А. XIII, 106  
 Ескин А. С. XVIII, 1098  
 Ефимов Е. А. XIII, 632  
 Жарков В. А. VII, 208  
 Жданов С. И. XIII, 412  
 Жданов Ю. А. XII, 811  
 Жеденов В. Н. XXXIV, 152  
 Желудев И. С. VII, 54  
 Жемкова З. П. XXIII, 500  
 Жислин Г. М. I, 331  
 Жураковский Е. А. VII, 365  
 Заварзина Н. Б. XXVII, 936  
 Загарская Н. И. XVI, 445  
 Зайцев С. Г. XIII, 1039  
 Замбриорщ Ф. С. XXXII,  
                                   149  
 Засухин Д. Н. XXXVII, 1129  
 Захаров Б. А. XII, 814  
 Захарова М. З. XII, 603  
 Зеленцов В. В. XII, 80  
 Зельдович Я. Б. VII, 48  
 Зимина Р. П. XXXI, 1119  
 Золин А. Ф. I, 971  
 Зубарев Д. Н. VII, 999  
 Иваненко И. П. VII, 367  
 Иванов В. В. XVII, 883  
 Иванов В. И. XII, 814  
 Иванова Л. Н. XII, 242  
 Иванова С. А. XXXIII, 532  
 Иванова Т. И. XV, 665  
 Ивановский Г. Ф. XII, 400  
 Иващенко Г. Ф. XV, 650  
 Играев Э. VII, 54  
 Илдис Г. М. V, 997  
 Иш Шэн-кан XIII, 254  
 Ирихимович А. И. XXXVI,  
                                   1126  
 Исаева З. Г. XII, 73  
 Исаева Л. С. XII, 614  
 Кабак К. С. XV, 275  
 Кабанов Б. Н. XIII, 1042  
 Кабир П. VII, 631  
 Каганер М. Г. XIII, 416  
 Кадец М. И. I, 13  
 Казаков А. Н. XIII, 1046

\* Первое число после фамилии и инициалов автора обозначает номер раздела по систематическому указателю, второе — страницу.

Казакова О. В. XV, 657  
 Казанский Б. А. XII, 1025  
 Калишевич О. К. XVII, 902  
 Камалетдинов М. А. XVII, 886  
 Камалетдинов Р. А. XVII, 886  
 Карапетян К. А. XXIII, 928  
 Карапетян С. Е. I, 335  
 Карасикова А. А. XV, 1071  
 Каражанов Р. А. XII, 625  
 Каргин В. А. XIII, 97; XVI, 668  
 Карпейская Е. И. XII, 227  
 Карулин Б. Е. XXXVII, 1129  
 Карцев Г. Н. XIII, 99  
 Кац И. С. I, 974  
 Кванихида Г. С. XXIII, 304  
 Кесаев И. Г. VII, 371  
 Кирпичников В. С. XXIV, 716  
 Киселева И. Г. XIII, 1042  
 Китайгородский А. И. XII, 231  
 Клейманов Н. А. XIII, 103, 420  
 Клейненберг С. Е. XXXIV, 950  
 Клешнин А. Ф. XXX, 940  
 Кобленц-Мишке О. И. IX, 1018  
 Когаловский С. Р. I, 759  
 Когарко С. М. XIII, 1046  
 Кожевников И. Ю. XIII, 635  
 Козина М. П. XIII, 109  
 Колбановский Ю. А. XIII, 1035  
 Конарев В. Г. XXII, 297  
 Константинова М. М. X, 381  
 Копп И. Ф. XVI, 445  
 Коржинский Д. С. XIV, 267  
 Кормер С. Б. VII, 48  
 Коробейник Ю. Ф. I, 339  
 Корольченко Г. А. XII, 811  
 Коротаев А. Д. XI, 219  
 Короткевич В. С. IX, 578  
 Корчагин В. В. XIX, 4100  
 Корчак А. А. VII, 792  
 Коршак В. В. XII, 609  
 Коршунов И. А. XII, 1029  
 Коуба Э. Ф. XVI, 445  
 Кочеткова С. Н. XIV, 1057  
 Кочина Н. Н. III, 192  
 Краевой С. Я. XXIX, 1115  
 Красновский А. А. XV, 1061  
 Красносельский М. А. I, 978  
 Крейн С. Г. I, 963  
 Кретович В. Л. XV, 1065  
 Кричевский И. Р. XIII, 258; XII, 400  
 Кричмар С. И. XIII, 424  
 Крылов А. Я. XVII, 889  
 Крылова Г. А. XII, 814  
 Кузнецова И. М. XII, 1025  
 Кузнецова Н. Н. X, 802  
 Кулькин С. Г. XXIII, 709  
 Курбатов Б. Л. XIII, 94  
 Куряпин А. И. VII, 48  
 Кутейников Е. С. XVII, 453  
 Кучеренко М. М. XVI, 1076  
 Лавров В. В. II, 570  
 Лазуркин Ю. С. XIII, 1053  
 Лапина Н. Н. XVII, 115  
 Лебедева Г. Д. X, 586  
 Лебедева З. В. XXIV, 512  
 Лесник А. Г. XI, 385  
 Летичевский М. А. XXV, 131  
 Либерман А. Л. XII, 1025  
 Липилина И. И. XII, 238  
 Лобанова В. В. XVIII, 905  
 Лосев В. В. XIII, 90  
 Лотоцкий А. В. I, 17  
 Лукин Б. В. XIII, 264  
 Лурье А. М. XVII, 1083  
 Лучка А. Ю. I, 179  
 Ляшкевич Н. И. XII, 621  
 Майер М. Э. VI, 45  
 Маймин Ю. С. XVII, 457  
 Макарова Л. Г. XII, 403  
 Макогон М. Б. XI, 219  
 Макульский М. А. XIII, 1053  
 Малышев А. В. I, 343  
 Мамедалиев Ю. Г. XII, 847  
 Маневич В. А. I, 183  
 Манина А. А. XXIII, 504  
 Мартынов Е. Г. XVII, 459  
 Маслов А. Б. XXI, 699  
 Матвеев А. К. XVII, 459  
 Матвеева Н. А. VII, 375  
 Медведев С. С. XIII, 254  
 Meerсон Я. А. XXXV, 156  
 Мельникова Н. С. III, 192  
 Меркова М. А. XXXI, 1119  
 Метлицкий Л. В. XV, 863  
 Мехтиева Ф. А. XII, 817  
 Мизикин А. И. XII, 603  
 Миклухо-Маклай К. В. XXI, 481  
 Миниович М. А. XVI, 874  
 Минскер К. С. XVI, 1076  
 Миронов В. Ф. XIII, 99  
 Миронов С. И. XVII, 284  
 Михайлин И. М. VIII, 62  
 Михайлов М. К. XV, 1068  
 Михеева А. В. XV, 867  
 Мозгова К. К. XII, 609  
 Монин А. С. VIII, 58  
 Морачевский Ю. В. XII, 612  
 Мордухай-Болтовская Э. Д. XVI, 723  
 Мссквичин Н. Н. XIII, 840  
 Мурядян Р. М. I, 751  
 Назаров И. Н. XII, 82, 242  
 Назарова И. И. XII, 82  
 Налбандян А. Б. XIII, 103, 420  
 Наумова И. Б. XV, 441  
 Несис К. Н. IX, 1011  
 Несмейнов А. Н. XII, 403, 618, 821  
 Нешпор В. С. XI, 1024  
 Никитин Ю. П. XIII, 106  
 Никитина П. А. XII, 621  
 Николаева-Федорович Н. В. XIII, 639  
 Новоселова А. В. XII, 397  
 Носова Г. И. XI, 593  
 Обухов А. М. VIII, 58  
 Оганесян А. С. XV, 855  
 Одинг И. А. XI, 222  
 Опарин А. И. XV, 661  
 Оппель В. В. XV, 271  
 Орехов В. Д. XIII, 852  
 Орехович В. Н. XV, 657

Орлов Н. Ф. XII, 246  
 Осипов О. А. XIII, 428  
 Островский В. С. XIII, 643  
 Очев В. Г. XXI, 485  
 Павлов В. П. XIII, 646  
 Панин В. Е. XI, 219  
 Перов А. И. I, 982  
 Петров А. И. I,  
 Персианцева В. П. XIII, 260  
 Песин М. С. VII, 575  
 Петерсилье И. А. XVII, 1086  
 Петренко И. Н. XV, 1071  
 Петрий О. А. XIII, 639  
 Пирожников Л. П. XVII, 462  
 Повзнер А. Я. I, 986  
 Погорелов А. В. I, 20, 186  
 Полинковская А. И. XIX, 289  
 Полоссев А. М. I, 346  
 Полякова А. Л. VII, 51  
 Полякова Н. М. XV, 275  
 Помазков К. Д. XVII, 892  
 Пономаренко В. А. XII, 405  
 Праведников А. Н. XIII, 254  
 Преображенский Н. А. XII, 77  
 Приоров Н. Н. XXXV, 312  
 Прокопенко Л. Н. I, 990  
 Прокурин М. А. XIII, 852  
 Проценко А. Е. XXVII, 936  
 Птицына О. А. XII, 825, 1032  
 Пустыльник Е. И. I, 978  
 Пуццоло В. Г. XVII, 284

Рабинович И. Б. XIII, 844  
 Равич Г. Б. XII, 250  
 Разуваев Г. А. XII, 618, 1029  
 Разумова Л. Л. XIII, 264  
 Ракитин Ю. В. XXX, 142  
 Рассказова Е. С. XVII, 465  
 Ратеев М. А. XVII, 1090  
 Ратнер Е. И. XXX, 944  
 Рахманов В. П. XIX, 1103  
 Реутов О. А. XII, 825, 1032  
 Рождественский Б. Л. I, 551, 762  
 Розен А. М. XVI, 445, 671  
 Розенберг Г. В. VIII, 62, 211  
 Розенберг Л. А. IX, 378  
 Розенберг Л. М. XII, 621  
 Розенфельд И. Л. XIII, 260  
 Рубин Б. А. XV, 867  
 Рубинштейн А. М. XII, 86  
 Руденко Б. А. XII, 242  
 Руженцев В. Е. XXI, 293, 489  
 Рябуха А. К. XXII, 493

Савилов А. И. IX, 1014  
 Савич И. А. XII, 80  
 Самарин А. М. XI, 597  
 Самарский А. А. I, 188, 562  
 Самсонов Г. В. XI, 1021  
 Сарахов А. И. XIII, 840  
 Сатарова Н. А. XXX, 526  
 Сафонов Е. К. XII, 400  
 Саясов Ю. С. XIII, 848  
 Светлолов И. А. VII, 785  
 Свирский М. С. VII, 204  
 Семененко К. Н. XII, 397

Серебренникова Т. П. XV, 271  
 Серебровская К. Б. XV, 661  
 Силин Ю. И. XVII, 889  
 Симонов В. И. XVIII, 473  
 Синевид С. Г. X, 586  
 Синицын М. В. VII, 48  
 Ситников К. А. III, 29  
 Скobelкин В. И. XIII, 431  
 Скуратов С. М. XIII, 109  
 Словецкая К. И. XII, 86  
 Слюсарева А. Д. XXI, 127  
 Смилга В. П. XIII, 1049  
 Соболев В. В. V, 41  
 Соболев С. Л. I, 555  
 Соболевский П. Е. I, 994  
 Соколов А. А. I, 751  
 Соловьевна Н. А. XXVIII, 524  
 Соломяк М. З. I, 766  
 Солоухин Р. И. XIII, 1039  
 Сорокин Ю. А. XII, 1029  
 Сорокин Ю. И. IX, 1018  
 Спивак Г. В. VII, 54  
 Спицын Викт. И. XII, 80  
 Старый И. Б. VII, 201, 365  
 Статова М. П. XXXVI, 1126  
 Стебаев И. В. XXV, 720  
 Столярова Г. С. VII, 208  
 Струников В. А. XXIV, 516  
 Стяжкина Н. Б. XII, 1032  
 Суворова Н. П. XXI, 917  
 Сунь Хэ-шэн I, 559, 770  
 Сухаревский И. В. I, 774, 986  
 Суховаров В. Ф. XI, 219  
 Сыркин Я. К. XIII, 99, 83  
 Сыроватский С. И. VII, 792  
 Тагунова Т. В. XI, 593  
 Тарков А. П. XVII, 896  
 Тейс Р. В. XIV, 1057  
 Теренин А. Н. XIII, 94  
 Терентьева Е. М. XII, 621  
 Тер-Карапетян М. А. XV, 876  
 Тер-Оганесов Н. А. XVI, 445  
 Тимофеев Д. П. XIII, 434  
 Тиняков Г. Г. X, 589, 799  
 Титова Л. К. XXIII, 921  
 Тихомирова Н. Н. XIII, 264  
 Тихонов А. Н. I, 188, 562  
 Тихонов Л. В. XI, 389  
 Ткаченко Н. М. XVI, 874  
 Толкачев О. Н. XII, 77  
 Толстая Т. П. XII, 614  
 Толстопятова А. А. XII, 227  
 Топорец С. А. XVII, 286  
 Топчиев А. В. XII, 409, 621  
 Торгов И. В. XII, 82  
 Травин О. В. XIII, 635  
 Трубицын Б. А. XIII, 831  
 Трушкова Т. А. XII, 828  
 Тулинов В. Ф. VII, 788  
 Туманян В. А. VII, 208  
 Тустановский А. А. XV, 665  
 Тюнькина Н. И. XII, 1025  
 Тяпкин Ю. Д. XI, 806  
 Уварова С. И. XII, 811  
 Умрихина А. В. XV, 1061  
 Ушакова В. И. XXVII, 520  
 Ушакова И. Б. XII, 621  
 Фабелинский И. Л. VII, 575  
 Фалеева З. Н. X, 65  
 Федотов В. П. XI, 597  
 Федосеева Г. Т. XVI, 1076  
 Филатова Е. Д. XIII, 1035  
 Фишман К. М. I, 22  
 Фокина Л. А. XIII, 639  
 Фрашери М. Р. XV, 1065  
 Фрейдлина Р. Х. XII, 821  
 Фриц С. Э. VII, 375  
 Фролов В. Т. XVII, 1094  
 Фрумкин А. Н. XIII, 412  
 Фурсов В. Н. XXV, 134  
 Хаджи-Мурат Л. Н. XV, 111  
 Халфин Л. А. VIII, 1007  
 Харитонов Н. П. XII, 607  
 Харшиладзе Ф. И. I, 353  
 Хворова И. В. XVII, 1090  
 Хлопин Н. Г. XXIII, 508  
 Хозяинов В. Т. VII, 1003  
 Хрипун В. Г. I, 26  
 Ху Хун-вен XII, 825  
 Худобин Ю. И. XII, 607  
 Цветков Ю. Д. XIII, 1053  
 Церковников Ю. А. VII, 999  
 Цеханская Ю. В. XIII, 258  
 Цехомская В. М. XV, 863  
 Цилосани З. Н. XVI, 674  
 Цыперович А. С. XV, 1073  
 Чарахчян А. Н. VII, 788  
 Чырыгин М. М. XVII, 900  
 Черкасова Т. И. XXXV, 312  
 Черников О. А. XVIII, 909  
 Чернышев Е. А. XIII, 99  
 Чернышева А. С. XIII, 1035  
 Чечулин Ю. С. XXXV, 316  
 Чижиков Д. М. XVI, 278  
 Частова Н. М. XXIII, 5083  
 Шабалин В. И. XI, 600  
 Шавров Л. А. XXIX, 308  
 Шапиро Н. И. X, 215, 802  
 Шапиро Ф. Б. X, 215  
 Шаров А. Г. XXXII, 7338  
 Шарпатьй В. А. XIII, 852  
 Шевкунов Е. А. XXXVII, 11294  
 Шведов И. И. 566  
 Шевляков А. С. XVI, 10-66  
 Шевцов С. И. XVII, 469  
 Шеломов И. К. XIII, 4288  
 Шереметева Т. В. XII, 828  
 Шидловская И. Л. XXX, 1422  
 Шикин И. С. III, 33  
 Шилов А. Е. XIII, 629  
 Шилов В. Н. XVII, 902  
 Шилькрут Д. И. XI, 69  
 Шиманский В. Н. XXI, 7022  
 Ширков Д. В. VI, 45  
 Школина М. А. XII, 609  
 Шмотов А. П. XVII, 687  
 Шмыглевский Ю. Д. III, 782  
 Шниктер В. О. XV, 657  
 Шуйкин Н. И. XII, 625  
 Шульгин И. А. XXX, 940  
 Шербакова Н. А. XI, 219  
 Эльтеков Ю. А. XII, 86  
 Энгельсон Я. Л. I, 755  
 Эпштейн Д. А. XVI, 8-4  
 Эглис В. С. XII, 618; XVI, 1076  
 Ягодовский В. Д. XIII, 437  
 Якупов И. А. XVII, 886  
 Яминская Е. Я. XVI, 668  
 Ямпольский Б. Я. XIII, 643  
 Ярхо Е. Н. XIII, 635



